

SÉRIE A, N° 325

N° D'ORDRE:
349

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Robert DELAVAUT

**1^{re} THÈSE. — Étude des Phénomènes
Superficiels dans l'Oxydation
de quelques Métaux Fondus**

2^{me} THÈSE. — Propositions données par la Faculté

soutenues le **6 JUIL 1936** devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL, Président.

GUICHARD } Examinateurs
WYART }

CENTRE DE DOCUMENTATION
UNIVERSITAIRE

TOURNIER & CONSTANS

5, Place de la Sorbonne, PARIS (5^e)

— 1936 —

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES SUPERFICIELS
DANS
L'OXYDATION DE QUELQUES MÉTAUX FONDUS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 325

N° D'ORDRE:
349

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Robert DELAVault

**1^{re} THÈSE. — Étude des Phénomènes
Superficiels dans l'Oxydation
de quelques Métaux Fondus**

2^{de} THÈSE. — Propositions données par la Faculté

soutenues le

devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL, Président.

GUICHARD }
WYART } Examineurs

CENTRE DE DOCUMENTATION
UNIVERSITAIRE

TOURNIER & CONSTANS

5, Place de la Sorbonne, PARIS (5^e)

— 1936 —

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraire</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLANT.	JANET.
	Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND..	T	Chimie biologique	M. JAVILLIER..	Chimie biologique.
M. CAULLERY..	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD....	Paléontologie.
G. URBAIN....	T	Chimie générale.	ROBERT-LÉVY..	Zoologie.
Emile BOREL..		Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Jean PERRIN..	T	Chimie physique.	Henri VILLAT..	T Mécanique des fluides et applications.
Il. ABRAHAM..	T	Physique.	Ch. JACOB....	T Géologie.
E. CARTAN....	T	Géométrie supérieure.	P. PASCAL....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD..	T	Physiologie végétale.	M. FRÉCHET... T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE... T		Physiologie générale.	E. ESCLANGON.. T	Astronomie.
A. COTTON....	T	Recherches physiques.	M ^{me} R.-LUCAS.. T	Chimie organique.
J. DRACH....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY	T	Enseignement de Physique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ	T	Zoologie.	PAUTHENIER ..	Physique (P. C. B.).
L. BERTRAND..	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE... T	Théories physiques.
P. PORTIER... T		Physiologie comparée.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
E. RABAUD....		Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.. T		Chimie minérale.	LABROUSTE ...	Physique du Globe.
Paul MONTEL.. T		Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT	Zoologie.
P. WINTREBERT	T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM	T	Botanique.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSCQ... T		Biologie maritime.	COMBES	Botanique (P. C. B.).
G. JULIA..... T		Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER	T Mathématiques générales.
C. MAUGUN.... T		Minéralogie.	PÉRÈS	Mécanique théorique des fluides.
MICHEL-LÉVY.. T		Pétrographie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.... T		Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER	Physiologie générale.
A. DENJOY.... T		Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT ...	Technique Aéronautique
L. LUTAUD.... T		Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eug. BLOCH... T		Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD. . . T	Hautes températures.
G. BRUHAT.... T		Physique.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS... T		Enseignement de Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.. T		Physique Générale et Radio activité.	CROZE	Recherches Physiques.
A. DUFOUR.... T		Physique (P. C. B.).	DUPONT	T Théories chimiques.
L. DUNOYER... T		Optique appliquée.	LANQUINE	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T	Botanique.	VALIRON	Mathématiques g é n é r a l e s.
			BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT	Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN....	Théories physiques.
			VAVON	Chimie organique.
			G. DARMOIS... T	Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A Monsieur le Professeur PASCAL

*en témoignage de ma respectueuse
reconnaissance.*

A la mémoire de ma MERE,

A mon PERE

A ma FEMME

A mes GRANDS-PARENTS

A la mémoire
de Monsieur Lucien DAVID
instituteur

*hommage reconnaissant de l'un de
ses anciens élèves.*

INTRODUCTION

L'oxydation des métaux à température élevée est l'une des réactions les plus anciennement connues. Celle du plomb est peut-être la première dont on ait fait un examen pondéral. Dans le grand nombre de travaux effectués sur ce sujet, il en est toutefois fort peu qui concernent l'évolution locale de la réaction elle-même.

Le seul travail d'ensemble sur la question, et dont les théories ont été confirmées par les expériences ultérieures, est celui de Pilling et Bedworth (44). Comme le périodique où il a été publié n'est pas très répandu en France, nous croyons devoir en donner ici un aperçu. Ces recherches se rapportent à des fils métalliques, à l'état solide, et dont on néglige la volatilité.

Ils considèrent les métaux « nobles », qui ne s'oxydent pas au-dessous de leur point de fusion, et les métaux « vils » dont la tension de dissociation de l'oxyde est inférieure à la pression atmosphérique, au-dessous du point de fusion, et qui peuvent donc s'oxyder dans ces conditions.

Parmi ces derniers, les uns comme le molybdène forment un oxyde volatil, qui s'évapore au fur et à mesure; les autres forment une couche fixe, d'un oxyde dont la tension de vapeur est nulle ou très faible.

Ce sont ces derniers métaux, parmi lesquels se trouvent tous les métaux industriels usuels, qui ont fait l'objet de leurs expériences. Une nouvelle distinction s'impose : l'oxyde formé peut occuper un volume supérieur ou inférieur à celui du métal qui lui a donné naissance. Dans le premier cas, à quelques craquelures près, la couche est physiquement continue ; dans le second, il se formera une couche oxydée présentant de nombreuses lacunes.

Le rapport $K = \frac{P \cdot d}{D \cdot p}$, où P est le poids moléculaire de l'oxyde, p le poids de métal qui rentre dans sa composition, d la densité du métal et D celle de l'oxyde, sera supérieur à 1 dans le premier cas et inférieur dans le second. On peut aussi

formuler ce rapport : $K = \frac{V \text{ oxyde}}{v \text{ métal}}$.

Nous relèverons dans le tableau donné par les auteurs quelques valeurs de ce rapport : sodium, 0,32; calcium, 0,78; magnésium, 0,84; aluminium, 1,28; cadmium, 1,32; zinc, 1,59.

En supposant que la réaction directe de l'oxygène sur le métal soit plus rapide que la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde, la vitesse d'oxydation dépendra de la vitesse de diffusion. Les deux types de recouvrement se comporteront de façon bien différente : si K est supérieur à 1, la couche de type « compact » ou « continu » donnera une protection efficace, et proportionnée à l'épaisseur. Si K est inférieur à 1, la couche de type « cellulaire » ou « discontinu » ne gênera que peu la diffusion de l'oxygène. Dans ce dernier cas, pour une température donnée, la vitesse d'oxydation ne dépendra pas de l'épaisseur de la couche existante, et pourra rester constante tout le temps de la réaction; il faut toutefois exclure le cas d'une variation très forte du rapport de la surface au volume. Dans le premier cas, au contraire, la vitesse d'oxydation décroîtra à mesure que la couche s'épaissira, et on aura $P^2 = k t$, P étant le poids d'oxyde, t le temps et k une constante. L'expérience a confirmé ces prévisions. Récemment, les travaux de Valensi (62 et 63) ont apporté une nouvelle confirmation. Nous reviendrons sur les résultats expérimentaux de Pilling et Bedworth à propos de l'aluminium et du magnésium.

Nous avons essayé d'utiliser ces données dans le cas de quelques métaux fondus et nous avons constaté sur le magnésium l'existence de phénomènes particuliers. Ils sont caractérisés par une déformation superficielle avec accroissement notable localisé de la vitesse de réaction, la surface pouvant se développer tout entière à l'état de protubérances plissées. Ce phénomène place le magnésium apparemment à part dans la série des métaux purs; nous avons essayé de l'étudier en recherchant l'action de divers milieux gazeux sur ce métal, et en essayant de reproduire le même phénomène sur d'autres métaux ou alliages.

Nous avons montré que le phénomène n'était pas spécifiquement lié à la présence de magnésium. Certains alliages de calcium, d'aluminium, peuvent le présenter dans l'air; l'aluminium traité par un mélange d'oxygène et de brome donne lieu à des formations analogues, de développement plus lent. Il semble bien qu'il soit lié à la variation de tension superficielle produite par les différentes actions chimiques sur les différents points du liquide.

Nous n'avons pu appliquer la méthode de Tammann (54 et 55), qui étudie la formation de la couche d'oxyde en observant les teintes d'interférence produites par réflexion sur cette couche et sur le métal. Le magnésium ne donne que des teintes fugaces, en de rares occasions.

Nous exposerons successivement :

1° L'action de l'air et des principaux constituants de l'atmosphère sur le magnésium;

2° L'action de l'air sur quelques métaux voisins du magnésium et sur leurs alliages avec ce métal;

3° L'action simultanée de l'oxydation et des halogènes sur le magnésium, le zinc, le cadmium, l'aluminium et quelques-uns de leurs alliages;

4° Quelques phénomènes de passivation du magnésium dans l'air.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le professeur Pascal au laboratoire de chimie minérale de la Sorbonne. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre reconnaissance profonde, pour ses excellents conseils, sa bienveillance, et l'appui moral qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Il a été entrepris à la suite d'une collaboration scientifique avec le Ministère de l'Air, relative aux flux de fusion du magnésium. Nous remercions bien vivement M. l'inspecteur général Seguin, et M. Moutte, qui nous ont donné l'occasion de prendre contact avec ces curieux phénomènes.

Nous sommes heureux de témoigner à M. Prettre, assistant, notre gratitude pour son inlassable dévouement. Nous tenons à remercier nos camarades de laboratoire, pour l'atmosphère d'excellente camaraderie qui nous a rendu notre séjour si agréable, et grandement facilité notre travail, tout spécialement MM. Triché et Bassière.



CHAPITRE PREMIER

Propriétés physiques des métaux étudiés

Nous croyons utile de réunir ici quelques renseignements sommaires sur ce sujet.

Magnésium

Structure : assemblage hexagonal compact.

Densité : à froid 1,74 (18°).

au point de fusion 1,6468.

fondus : 1,58 à 666°; 1,55 à 678°; 1,54 à 696°;

1,53 à 710°; 1,51 à 720° (14).

Point de fusion : 652° (32).

Chaleur de fusion, 1.900 à 1.100 microthermies par atome-gramme.

Chaleur moléculaire de vaporisation, 32.000 microthermies.

Tension de vapeur : décelable qualitativement à 500° (35), 653°, 5 mm.; 712°, 9 mm.; 780°, 20,2 mm.; 793°, 31,2 mm.; 844°, 50 mm.; 881°, 100 mm.; 994°, 250 mm.; 1.010°, 300 mm. Calculé par Baur et Brunner (3) d'après Hartmann et Schneider (26). Point d'ébullition extrapolé par les mêmes, 1.107°.

Mesures d'autres auteurs, dont nous donnons les points d'ébullition seulement : 1.097 $\pm$ 3°, Leitgeb (37). 1.103° (extrapolé), Hartmann et Schneider (26). 1.086 (extrapolé) et 1.080 (mesuré à 750 mm.), Ruff et Hellmuth Hartmann (49).

Densité de l'oxyde, 3,46 à 3,63 selon les auteurs; 3,6 calculé à partir de l'arête, 4,2 Å du cube élémentaire. Point de fusion 2.500° (47). Chaleur de formation, 144.000 microthermies.

Aluminium

Structure : cube à faces centrées, d'arête 4,04 Å.

Densité 2,7 à 20°; à l'état liquide, Pascal et Jouniaux (43) donnent au point de fusion 2,41 et à 800°, 2,36.

Edwards et Moormann (13) mesurent 2,289 à 900° et 2,262 à 1.100°.

Point de fusion : 656° à 660° suivant les auteurs.

Chaleur de fusion de 1.900 à 2.500 microthermies.

Tension de vapeur mesurée : 0,67 mm. à 1.401° ; 10 mm. à 1.701° ; 29,8 mm. à 1.920° ; 100,6 mm. à 1.964° (3).

Point d'ébullition calculé, 2.270° ; chaleur moléculaire de vaporisation calculée, 75.630 microthermies (3).

Zinc

Structure : assemblage hexagonal compact.

Densité moyenne, 7,15; au point de fusion, 6,92; à 600° , 5,81, et à 800° , 6,57.

Point de fusion : $419^{\circ}4$. (43)

Tension de vapeur : 49 mm. à 682° et 200 à 789° (3).

Point d'ébullition extrapolé : 907° (3); chaleur de vaporisation calculée : 24.000 microthermies (58) ou 27.100 (3).

Voir aussi les mémoires cités sur la tension de vapeur du magnésium et (48).

Densité de l'oxyde : 5,7 (moyenne).

Point de fusion de l'oxyde : 1.260° ; chaleur de formation : 84.800 microthermies.

Cadmium

Structure : assemblage hexagonal compact.

Densité à l'état solide : 8,6.

Point de fusion : 320° .

Densité de l'oxyde : 8,11 à 8,18.



Appareils et méthodes d'observation

L'évolution de la réaction ne permettait pas l'observation quantitative. Nous nous sommes presque toujours bornés à l'observation qualitative des modifications superficielles, sur un métal ou un alliage chauffé dans des conditions de milieu gazeux et de température déterminés. Nous décrirons dans ce travail au fur et à mesure la production et la mise en œuvre des gaz utilisés.

Production, définition et mesure des températures

Pour l'élaboration des alliages et pour les observations nécessitant plus de 200 cc. de métal, le four Méker soufflé nous a rendu les plus grands services. Il faut cependant en arrêter le fonctionnement pour passer en atmosphère normale; c'est pourquoi nous avons utilisé presque toujours le four électrique à résistance en nichrome ou en alliage analogue.

Les fours à creuset, de 40 et 800 mm. de diamètre respectivement, portaient un enroulement sur une longueur quadruple de leur diamètre; en les fermant par une plaque de carton d'amiante, on avait une température assez homogène dans le tiers médian.

Les fours à tube de 35 mm. de diamètre intérieur étaient chauffés sur 30 cm. environ; nous n'utilisions qu'un ou deux centimètres, au centre, et les variations locales de la température devaient être négligeables; elles l'étaient par rapport à nos moyens de mesure. Dans le four à tube spécialement construit pour l'observation au viseur (fig. 1) la température est loin d'être aussi bien définie.

Disons tout de suite que cette définition des températures de réaction est illusoire dans la plupart des cas : même lorsqu'elles progressent lentement, elles sont suffisamment exothermiques pour modifier considérablement la température des surfaces qui en sont le siège. Dès qu'il se produit un phénomène intéressant, l'équilibre thermique de l'appareil est profondément troublé. Les températures indiquées ne servent donc qu'à une meilleure définition des conditions d'expérience.

C'est pourquoi nous avons sacrifié la grande précision à la robustesse et à la fidélité de l'appareillage. Nous avons utilisé un millivoltmètre Chauvin et Arnoux, à ruban de torsion vertical et à aiguille, relié à un couple chromel-alumel. L'appareil était

à l'abri des variations fortes de température; la sienne propre variait de 17° à 22° suivant la saison; c'est pourquoi nous avons préféré relier le couple directement aux bornes. La courbe d'étalonnage était construite en prenant les points de fusion de l'aluminium, de l'argent, du cuivre et du chlorure de sodium, et le point d'ébullition du soufre. La température de l'appareil au moment de l'expérience d'étalonnage était retranchée de la température correspondante au point envisagé. Pour la mesure on ajoutait à la température indiquée par cette courbe celle de l'appareil au moment de l'expérience. Dans les limites où nous l'avons pratiquée, cette correction n'entraîne que des erreurs assez faibles.

En prenant la sensibilité correspondant à une résistance de 500 ohms, la force électromotrice produite par le couple vers 1.100° provoque une déviation de presque toute la graduation. Une division correspond à 12° et permet de suivre les variations à moins de 2° près. Si l'on fait la correction de torsion résiduelle pour les observations prolongées, la fidélité est meilleure que 4° . Le couple étant peu résistant (1 ohm par mètre environ pour les deux fils) et le coefficient de température peu élevé, on peut négliger quelques causes de variation : réparations supprimant une petite longueur, et variation de la longueur de couples chauffée dans le four. Nous avons vérifié que la résistance chauffante n'influencait pas le couple, du moins avec le courant alternatif. Le couple était vérifié en reprenant de temps en temps le point de fusion de l'aluminium.

Procédés optiques d'examen

Dans un grand nombre de cas, le microscope métallographique classique de H. Le Chatelier nous a rendu de grands services. Mais l'éclairage vertical se prête mal à l'appréciation de certains détails de relief; nous avons utilisé généralement l'éclairage oblique, réalisé au moyen d'une lampe à projection et d'une ampoule; le sujet est moins lumineux, mais les contrastes sont meilleurs, et on bénéficie des ombres portées, précieuses pour définir les protubérances en relief. Sauf indication contraire, toutes les photographies reproduites dans cet ouvrage ont été obtenues par ce procédé.

Pour vérifier les résultats de l'examen à froid, il convenait de pouvoir suivre l'évolution même de l'oxydation. Robin (46) a réalisé un microscope à grande distance frontale, où le faisceau lumineux formé par l'objectif était agrandi par un système optique divergent. Mais il n'utilisait ainsi qu'une faible partie de

l'ouverture numérique de l'objectif, et par conséquent de son pouvoir séparateur. Nous avons préféré nous servir directement d'un objectif faible, à grande ouverture et grand champ, dont tout le pouvoir séparateur était utilisé. Avec un objectif de loupe binoculaire Nachet, et un oculaire n° 4, nous avons obtenu un grossissement de 30 pour une distance frontale de 7 cm. Cet appareil était utilisé généralement avec le four de la figure 1. Le très petit four électrique de la figure 2 pouvait être monté sur la platine d'un microscope, par l'intermédiaire d'une lame de fibro-ciment. Nous utilisons un objectif de distance frontale faible 6 mm., d'ouverture numérique 0,3, donnant avec l'oculaire n° 4 un grossissement de 150. Le revolver sur lequel il était monté le mettait à l'abri dans l'intervalle des observations, et l'examen continu était assuré par le viseur que nous venons de décrire, dirigé obliquement.

Appareils spéciaux

Pour étudier l'action des gaz aux environs de la pression atmosphérique, nous avons pris des tubes en verre Pyrex. Ces tubes résistent très bien jusqu'à 650° et se déforment sans s'aplatir jusqu'à 750°, si les différences de pression de part et d'autre de la paroi ne sont pas trop fortes. La dévitrification spontanée vers 800° ou l'attaque chimique l'opacifient et en limitent l'emploi dans l'observation directe. En milieux oxydants le magnésium ne l'attaque pas au-dessous de 700°, et très peu

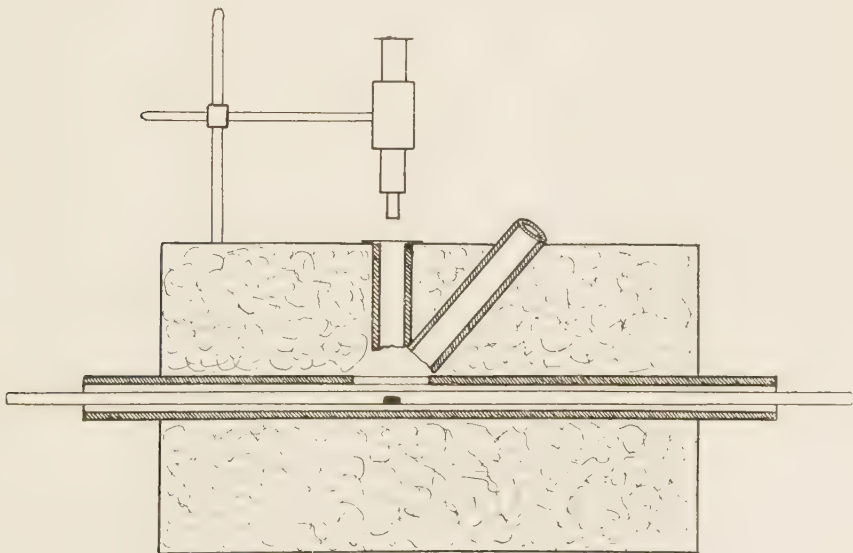


FIG. 1. — Four à viseur et à éclairage oblique.

au-dessous de 800° , tant qu'il reste enfermé dans la gaine d'oxyde et qu'il ne distille pas.

Nous avons utilisé pour l'observation directe le four schématisé dans la figure 1. Il portait deux ouvertures au centre : l'une pour éclairer obliquement, car la présence du verre empêche d'utiliser l'éclairage vertical, et l'autre pour observer au moyen d'un viseur. De ce fait, le gradient de température se trouvait être très élevé dans cette région. La température était arbitrairement définie par un couple dont la soudure était placée à côté de l'échantillon entre le tube et la paroi du four, à mi-hauteur du tube. Elle était probablement un peu supérieure à celle du métal, tant qu'il ne se produisait pas de réaction.

Pour ne pas aggraver l'effet des ouvertures, le fil de résistance était enroulé sur lui-même en boudins disposés longitudinalement et reliés entre eux hors de la zone chauffée; de cette façon, la puissance fournie était sensiblement la même au centre que sur les côtés.

L'éclairage était assuré par une lampe à projection de 100 watts, une lentille en verre de 15 cm. de diamètre, et une lentille en quartz placée à la surface externe du four.

Pour l'observation sous le microscope, nous utilisons un petit tube de silice, entaillé en son milieu, de 3 à 7 mm. de dia-

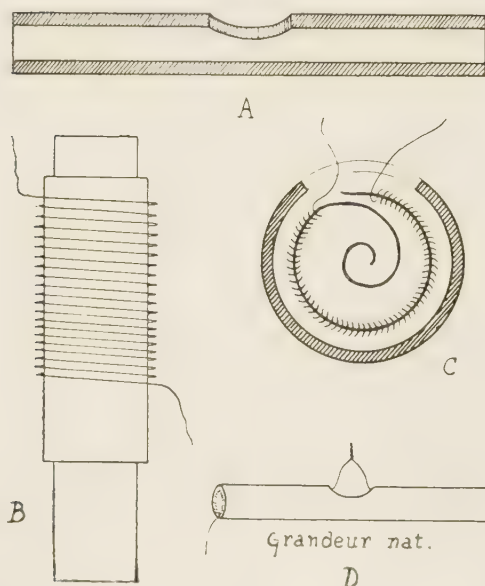


FIG. 2.

Montage du microfour électrique.

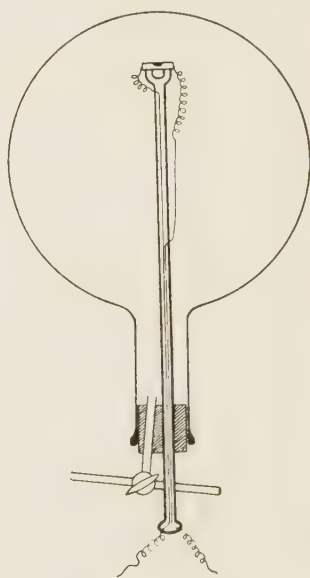


FIG. 3.

Appareil pour expériences sous pression réduite.

mètre (fig. 2 A). De part et d'autre de l'entaille étaient placées les résistances chauffantes, en fil de michrome de 0,2 mm. de diamètre. Chacune était bobinée à plat sur une lame de papier d'amiante, soutenue par une lame d'acier, qu'on enlevait après bobinage (fig. 2 B). Elle était roulée sur elle-même, introduite dans le tube (fig. 2 C) et les deux extrémités intérieures soudées ensemble après torsion (fig. 2 D). Le tout était chauffé une minute au rouge en flamme oxydante; l'oxyde formé suffit pour isoler deux spires consécutives. Pour utiliser le courant du secteur dans cet appareil il faut, bien entendu, mettre une forte résistance en série. Nous n'avons eu que des ennuis avec du fil plus fin, car le moindre incident diminue le diamètre en très fortes proportions, ce qui crée trop facilement des points de moindre résistance.

Dans les essais à basse pression, afin d'éviter l'effet du chauffage sur les gaz occlus sur les parois du récipient, afin de faciliter également l'accès du gaz et d'en avoir une réserve suffisante, nous avons monté l'un de ces fours dans un ballon de 22 litres. Un robinet à trois voies permettait d'alterner le vide et l'envoi d'un gaz dans l'appareil (fig. 3).

A pression ordinaire, il était commode de faire le mélange gazeux dans un réservoir et de l'en déplacer par l'eau ou l'huile de vaseline suivant les cas. Pour les mélanges d'oxygène et d'azote une trace d'air ne gêne évidemment pas et il suffit de purger sommairement. Dans d'autres cas, par exemple pour les mélanges de CO et de CO², nous avons utilisé le montage de la figure 28 : on dilue progressivement le gaz contenu au début dans le tube à réaction, par alternance de vide et de remplissage aux dépens du réservoir. Il est donc possible avec une faible dépense de gaz, d'avoir une dilution contrôlée du gaz primitif.

Dans quelques circonstances, nous avons employé la silice translucide ou la porcelaine vernissée. Dans quelques expériences où le magnésium distillait, nous avons pris un tube de fer, renfermé dans un tube de porcelaine vernissée. Une feuille de papier d'amiante empêche très bien l'adhérence des tubes entre eux, ou du tube extérieur à la paroi du four.

Préparation des échantillons

Nous n'avons eu affaire qu'à des métaux relativement mous. Après le façonnage à la lime douce, un passage au papier émeri 0 et un autre au papier 5×0, un polissage sommaire sur drap avec l'alumine de six heures, nous avions des surfaces qu'une attaque par la solution d'acide nitrique ordinaire à 5 % dans

l'alcool à 95°, rendait très convenable pour l'usage que nous en faisons. Nous avons parfois dû rechercher un poli plus convenable pour l'examen au fort grossissement; il faut alors opérer très doucement à la main sur du drap traité par l'acide chlorhydrique dilué pendant vingt-quatre heures, et employer l'alumine de 24 heures.

Dans ces réactions exothermiques, le rapport de surface à volume joue un rôle important et empêche d'utiliser efficacement de petits fragments de quelques centigrammes. Nous sommes rarement descendus au-dessous de parallépipèdes de $4 \times 4 \times 6$ millimètres et nous sommes allés jusqu'à prendre des cubes de 8 millimètres et plus de côté.

Les traitements mécaniques subis par le métal peuvent jouer un rôle prépondérant dans l'aspect de la surface polie après attaque. Nous donnons plus loin (fig. 4) l'aspect d'un fragment de magnésium pur industriel, fortement attaqué par l'acide chlorhydrique. Il porte des stries régulières, bien que l'attaque profonde d'un demi-millimètre au moins, a enlevé non seulement la couche de Beilby, mais encore une bonne épaisseur de métal cristallin. Cet aspect ne se produit pas sur le métal recuit fortement entre le polissage et l'attaque. Il est probablement dû à une réactivité inégale du métal brut de fusion et du métal écroui, ou à une modification de structure par écrouissage.



Élaboration des alliages utilisés

Les alliages utilisés dans cette étude ont tous été faits à partir de magnésium pur commercial, seule matière première dont nous ayons disposé en quantité suffisante. Les creusets étaient en fer, formés d'un cylindre de 115 mm. de haut, 70 mm. de diamètre, munis d'un fond assemblé par soudure autogène au chalumeau. Dans certains cas, nous avons pris des creusets de terre enduits du flux de fusion, qui sont très suffisants pour les opérations rapides, et que l'on peut remplacer chaque fois. Pour des alliages purs, le creuset de magnésie s'imposerait.

Fusion du métal

Dans l'industrie la fonderie du magnésium reste basée sur les travaux de Sainte-Claire Deville (51). On trouvera dans les ouvrages de Caillon (6), Elchardus (15), une documentation intéressante. Hardouin (25) a proposé quelques procédés originaux, permettant d'éviter la présence de chlorures dans les opérations de fusion. Nous avons à la même époque mis au point un flux de fusion exempt de chlorure et de fluidité réglable à volonté, à base de fluoborate de potassium et d'acide borique. Ce travail, exécuté à la demande du service de recherches de l'Aéronautique, sera publié séparément.

En principe, dans les divers procédés, le mode opératoire est celui de Sainte-Claire Deville. On fond le métal dans un bain salin, plus fusible que lui, qui l'isole de l'air extérieur; c'est ce que les métallurgistes appellent un flux de base. Lorsque la fusion est réalisée, on solidifie la portion supérieure du flux en ajoutant un sel ou un mélange qui le rend moins fusible (flux correctif des techniciens); on peut alors procéder à la coulée sans risquer de mélanger le métal et le sel qui le protège.

Notre procédé, plus commode à appliquer pour une personne non exercée, est susceptible de rendre quelques services aux chercheurs. Il est basé autant sur la passivité du magnésium dans l'air en présence de composés fluorés, que sur la formation de verres très fluides par addition de fluoborates à l'acide borique. Il suffit de préparer du fluoborate d'ammonium, sans chercher à le purifier, par l'action de l'acide borique sur l'acide fluorhydrique, et neutralisation par l'ammoniaque. Il faut opérer en refroidissant bien; le plomb non protégé ne peut convenir, car les fluoborates des métaux lourds sont très solubles.

Le magnésium est placé dans un creuset en aussi gros morceaux que possible, et, un peu avant le rouge sombre, on le saupoudre avec un mélange à parties égales de fluoborate d'ammonium et de borax cristallisé bien pulvérisés. Ce mélange doit se vitrifier sur le métal. De temps à autre, il est plus sûr encore d'ajouter quelques centigrammes de fluoborate sec, pour créer une atmosphère inerte vis-à-vis du métal. Il doit fondre sans incident, comme le ferait l'aluminium. S'il s'enflamme, on l'éteint avec une pincée de fluoborate. Quand il est entièrement fondu, on le recouvre d'une pincée de mélange borax-fluoborate. Pour ajouter d'autre magnésium ou un autre métal, pour agiter et pour couler, il suffit de racler la surface avec une lame ou un fil de fer, en saupoudrant de fluoborate. Dans le cas d'une opération comportant une surface libre importante, il est facile pour solidifier le flux, d'ajouter à sa surface du borax ou de l'acide borique. Avec une certaine habitude il est possible d'utiliser exclusivement le fluoborate d'ammonium.

Industriellement, il ne faudrait utiliser ces données qu'avec la plus grande prudence, car l'application des composés fluorés à la fonderie du magnésium a fait l'objet d'un très grand nombre de brevets. Le fluoborate d'ammonium, figurant dans les tables de matière des traités de chimie, a dû certainement être compris dans les extensions d'usage.

Additions de constituants étrangers

A cause des grandes différences de densités, les métaux lourds se mélangent assez mal au magnésium; il est bon de laisser en contact cinq à quinze minutes au moins pour du métal en fil ou en lame; plus pour du métal compact, lorsqu'il est moins fusible que le magnésium.

Pour des alliages à faible teneur, inférieure à 25 %, il vaut mieux réaliser l'opération en deux temps : élaboration d'un alliage fusible à forte teneur en métal étranger (40 % ou plus) généralement plus fusible que le magnésium lui-même et entièrement miscible avec lui à l'état liquide; élaboration de l'alliage définitif en mélangeant le magnésium et l'alliage analysé en quantités connues. Si l'on opère ainsi, l'analyse vérifie généralement la composition calculée, ce qui est rare dans le cas de la préparation directe par petites quantités. Cette méthode donne les séries d'alliages avec un minimum de travail.



Constitution des alliages de magnésium utilisés



Nous avons réuni ici les renseignements relatifs à la constitution des alliages qui nous ont servi dans nos expériences.

Magnésium-sodium

Le magnésium dissout peu de sodium à l'état liquide, au plus 2,7 % en formant un eutectique se déposant à 638° (38).

Magnésium-cuivre

La solubilité du cuivre dans le magnésium est très faible (de 0,02 à 0,03 %). Cette solution et le composé Mg^2Cu (56,65 % de cuivre) donne un eutectique fondant à 485°, contenant 30,7 % de cuivre. L'alliage à 0,53 %, refroidi, donne un premier arrêt pour 646° et celui à 2,86 % pour 640°. Le métal pur fondait à 647°5 (33).

Magnésium-argent

L'eutectique $\text{Ag Mg}^3\text{-Mg}$ fond à 469°, et contient 48,8 % d'argent; une addition de 10 % d'argent abaisse à 631°5 le point de solidification de magnésium fondant à 649° (61).

Magnésium-calcium

L'eutectique $\text{Ca}^3\text{Mg}^4\text{-Mg}$ contient 18,7 % de calcium et fond vers 514°. L'alliage à 5 % de calcium se solidifie à partir de 629° au lieu de 632°6 pour le métal sans addition (2).

Magnésium-zinc

Le magnésium, déposé à partir d'un liquide magnésium-zinc, doit normalement renfermer ce dernier métal en solution solide, si le refroidissement est rapide. La solubilité présente un maximum vers la température du dépôt de l'eutectique, elle est alors de 6,2 %. Le zinc dissout 0,11 % de magnésium. Comme les solides n'intéressent nos travaux qu'au voisinage immédiat de constituants purs, il suffit de signaler l'existence d'un composé Mg-Zn , dans l'eutectique riche en magnésium, et d'un composé Mg-Zn^2 fondant à 590°, qui est miscible en toutes proportions avec le magnésium ou le zinc à l'état liquide. L'eutectique riche en magnésium fond à 340°. D'après Grube (21), l'ad-

dition de 10 % de zinc abaisse à 623° de premier arrêt sur la courbe de refroidissement, alors que le métal pur donne cet arrêt à 650°9.

Magnésium-aluminium

Sauf au voisinage du magnésium nous n'avons observé de réactions intéressantes qu'à l'état liquide. Entre 30 et 70 % de magnésium il n'y a pas de solide au-dessus de 500°. L'aluminium se dissout abondamment dans le magnésium, jusqu'à 10 % environ (18). Mais un alliage refroidi rapidement peut déposer l'aluminium, dissous ou non, en dernier lieu, et présenter au réchauffage la même hétérogénéité que s'il y avait un eutectique déposé entre les cristaux (voir page 37). L'eutectique le plus proche du magnésium pur en contient 70 % environ et se dépose à 436°. L'abaissement du point de fusion ou de solidification peut varier avec le traitement thermique, il est d'environ de 10° pour 2 % d'aluminium. Voir Hanson et Gayler (24).

Magnésium-cadmium

L'étude la plus récente et la plus détaillée est celle de Hume-Rothery (32). Les extrémités de la courbe correspondent à des solutions solides ordinaires; une addition de 17 % environ de cadmium abaisse de 20° le point de commencement de solidification.

Magnésium-étain

L'étain ne se dissout pas dans le magnésium, à l'état solide, et forme une combinaison Mg^2Sn , renfermant 29 % de magnésium. L'eutectique riche en magnésium fond à 564°8 et l'addition de 10 % d'étain abaisse de 650°9 à 625° le point de début de cristallisation (21).

Magnésium-plomb

La combinaison Mg^2Pb renferme 19 % de magnésium et fond à 551°; elle donne un eutectique qui renferme 67 % de magnésium et fond vers 460°. L'addition de 10 % de plomb à du magnésium fondant à 650°9 donne un liquide déposant les premiers cristaux à 631° (20).

Magnésium-antimoine

Le système renferme la combinaison Mg^3Sb^2 , fondant à 961°, et dont l'eutectique contenant 60,5 % de magnésium est

déposé à 627°. Un alliage de 10 % d'antimoine avec du magnésium fondant à 650°9 dépose les premiers cristaux à 642° (22).

Magnésium-bismuth

Le composé $\text{Bi}^2 \text{Mg}^5$ fond à 715°. Il renferme 85 % de magnésium. L'eutectique renfermant 65 % de magnésium fond vers 552°. 10 % de bismuth dans le magnésium abaissent de 650°9 à 640° le début de la solidification (22).

Magnésium-nickel

Le nickel forme avec le magnésium diverses combinaisons dont la plus riche en magnésium est Mg^2Ni , ainsi qu'une solution solide de nickel dans le magnésium (23). L'eutectique de ces deux constituants fond à 512°, et contient 34 % de nickel. En ajoutant 10 % de nickel au magnésium on fait passer le premier point d'inflexion de la courbe de refroidissement de 651° à 637° (59).

Divers systèmes

Selon Tammann (55), il n'est pas signalé de solubilité mutuelle entre le magnésium et les métaux suivants : fer, cobalt, chrome, molybdène, tungstène, vanadium, glucinium. Le lithium, le sodium et le potassium ne sont que partiellement miscibles.

De nombreux métaux et en particulier la famille du platine n'ont pas été étudiés systématiquement sous ce rapport.

Pour la bibliographie et les renseignements supplémentaires, nous renvoyons aux traités de Guertler (23), Tammann (55), et au traité de Chimie Minérale de MM. Pascal et Baud, qui renferme à échelle réduite les diagrammes dont nous venons d'extraire ces renseignements.



CHAPITRE II

Action de l'air sur le magnésium entièrement liquide

Etude globale de la réaction

Phénomènes généraux

Si l'on chauffe suffisamment longtemps le magnésium au-dessus de son point de fusion, à l'air libre constamment renouvelé, le terme final de la réaction est la transformation totale en magnésie. Dans la limite des températures comprises entre le point de fusion et le point d'ébullition, cette réaction ne montre expérimentalement aucune réversibilité. Les températures de nos expériences sont comprises entre 500 et 950°; le magnésium possède une tension de vapeur appréciable qualitativement dès 500° (35). D'autre part la pellicule d'oxyde qui peut se former ne suffit pas à inhiber l'évaporation. Nous l'avons montré en atmosphère d'hydrogène (page 29); dans l'hydrogène peu humide, les phénomènes de volatilisation et d'oxydation peuvent se produire concurremment (page 55). Nous admettons donc qu'entre 500 et 950° la réaction peut avoir lieu simultanément en phase liquide (ou en phase solide) et en phase gazeuse.

Dans une réaction rapide ou accélérée, c'est cette dernière qui prédomine. Si l'on tient compte de la valeur élevée de la chaleur d'oxydation, de la forte température à laquelle sont portées les couches en réaction, il est possible d'envisager, par analogie, une réaction en plusieurs temps avec l'intermédiaire d'un peroxyde. Nous avons en vain cherché la trace d'un tel corps dans les produits d'oxydation du magnésium pur lui-même. Les fumées de magnésie recueillies sur une capsule, traitées par l'eau froide additionnée d'acide sulfurique, ne réagissent pas au sulfate de tilane. Il n'est cependant pas impossible qu'un peroxyde instable se soit formé. En tout cas, faute de preuve expérimentale, nous avons laissé de côté cette hypothèse.

La vitesse de la réaction entre le magnésium gazeux et l'oxygène doit être extrêmement élevée si l'on en juge par l'étroitesse de la zone la plus lumineuse de l'auréole de combustion. La vitesse globale de l'oxydation dépendra donc principalement de la vitesse avec laquelle les gaz viendront en contact. A forte température, elle dépendra surtout de la volatilisation du magnésium; à plus basse température, de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

Oxydation par l'intermédiaire d'une surface de séparation liquide-gaz, approximativement plane

Il a été possible de réaliser et d'observer la combustion de la vapeur de magnésium sans qu'un solide intermédiaire jouât un rôle appréciable. Dans l'oxygène pur, sous pression réduite à 8 m/m. de mercure environ, les formations superficielles d'oxydation n'apparaissent qu'assez tard; la réaction peut se produire dès que la tension de vapeur métallique est notable. Dans un tube de faible volume réuni par un tube étroit et assez long aux autres portions de l'appareil, la combustion peut être dissymétrique, par défaut d'alimentation en gaz; la région opposée à l'arrivée des gaz est très peu éclairante. On peut ainsi observer les différentes couches. Une zone sombre, occupée par la vapeur métallique, entourait le magnésium; une lueur éblouissante définissait la faible épaisseur de la région de combustion, et à l'extérieur une nouvelle zone sombre était occupée par la magnésie et la vapeur métallique en excès. Cette dernière se déposait sur le tube sous forme d'un miroir métallique détachable à froid, que nous avons identifié par les méthodes microchimiques. Le globule restant était lisse, sans trace apparente de pellicules oxydées. Dans ce cas, le mécanisme d'oxydation est absolument analogue à celui du zinc, et de nombreux métaux brûlant avec flamme.

Il est exceptionnel de pouvoir observer ainsi les différentes zones de la réaction. Habituellement, l'accès du gaz comburant est toujours suffisant pour permettre la formation d'une région d'oxydation continue. Cette surface émet une lumière très vive, masquant tout ce qui peut se passer au voisinage du métal. Il est possible de s'en faire une idée par l'expérience suivante : le magnésium, chauffé entre 850 et 900° sous un flux visqueux est versé en petite quantité sur un bloc de fer froid. Il s'enflamme dès sa sortie du creuset et s'éteint au contact du fer. En examinant les gouttes, on constate qu'elles sont recouvertes d'une couche de magnésie très poreuse, friable, d'aspect et d'épaisseur

uniformes. Celle-ci n'adhère pas à la surface, qui est lisse, comme le serait celle de n'importe quelle goutte de métal refroidie dans les mêmes conditions. Le moyen le plus simple, pour classer ces deux expériences au moyen de la même hypothèse, est d'admettre que la combustion a lieu par l'intermédiaire seul de la vapeur dans les deux cas, mais que dans le second, la magnésie n'était pas chassée par l'afflux de gaz et s'est déposée au voisinage immédiat du métal. Il est en tout cas très compréhensible que la violence de l'évaporation empêche le dépôt de formations oxydées adhérentes à la surface.

Oxydation par l'intermédiaire d'une surface de séparation liquide-gaz à grande superficie

Prenons du magnésium liquide sous un flux protecteur, au voisinage immédiat de son point de fusion, et enlevons le flux par un procédé quelconque. On voit se former, sur un liquide rappelant le mercure mal nettoyé, une ou plusieurs protubérances dépassant nettement la surface; leur extérieur est grumeleux; si l'observation a lieu dans l'obscurité ou avec un éclairage très faible, elles semblent portées à une température bien supérieure à celle de la masse principale; on voit certains points devenir incandescents et dégager un mince filet de fumée blanche; cependant, toute la surface libre du métal s'est couverte de semblables protubérances, dont la température croît de plus en plus, jusqu'au blanc, avec émission de fumées très abondantes.

Ce phénomène a dû maintes fois s'observer au cours de travaux sur le magnésium, surtout ceux qui se rapportent à sa fonderie. Il n'a pas encore été l'objet d'une étude détaillée et systématique. Nous en avons toutefois trouvé mention dans la littérature antérieure à nos travaux. M. de Fleury a signalé (17) au cours d'opérations de fusion l'apparition de points noirs, puis de taches noires susceptibles de foisonner. Le service de recherches de l'Aéronautique et ses collaborateurs, s'étaient accordés à donner à cette sorte de scorie, provisoirement, le nom de « corps noir ». Nous ne conserverons pas ici cette dénomination, non seulement à cause de l'équivoque possible, mais encore parce que ce produit n'est généralement pas noir si l'on opère sur du magnésium pur, et en l'absence de fortes quantités de gaz carbonique. Sa couleur est d'autant plus claire que la température s'en est plus élevée au cours de la réaction; il porte généralement de petits points blancs saillants, correspondant aux points ayant réagi le plus énergiquement.

La genèse et l'évolution de cette modification superficielle ont été observées de trois façons différentes : chauffage direct à l'air, exposition brusque à l'air du métal fondu et protégé, projection d'un fragment froid sur une masse beaucoup plus importante de métal chaud.

Chauffage direct à l'air

Le magnésium bien propre est chauffé à l'air dans un four à résistance, dont la température croît régulièrement. Ce moyen semble au premier abord le plus simple; il donne en pratique des résultats assez variables : la marche de l'oxydation peut dépendre de l'action antérieure plus ou moins prolongée de l'air sur le métal. Toutefois aucun des résultats n'infirme ceux qu'ont fournis les autres méthodes.

Projection sur un métal chauffé

Ce moyen, comme le précédent, a surtout servi de contrôle pour la troisième méthode. Il élimine l'emploi du flux protecteur, mais il exige une source de chaleur extérieure au métal mis en œuvre.

Exposition à l'air du métal chauffé

Pour exposer à l'air un métal sur lequel il n'avait pu agir à température inférieure, et hors de l'influence d'un moyen de chauffage, nous avons utilisé le procédé suivant : 200 à 300 grs de magnésium étaient fondus sous un flux de fluoborate et de borax, que l'on enrichissait progressivement en borax dès 800°, pour le transformer en croûte très visqueuse. Le tout était maintenu quelques minutes au-dessus de 900°; on évitait ainsi le dégagement de matières volatiles gênant l'oxydation à des températures plus basses. Le métal était refroidi à la température choisie, et sorti du four. Il était facile de briser la couche protectrice, et de dégager la surface du métal.

Entre 700° et le point de fusion, il se comporte de deux façons différentes; nous n'avons pu en trouver expérimentalement la raison.

1° Il se couvre de taches noires, sans épaisseur appréciable. Elles envahissent progressivement toute la surface, puis celle-ci se plisse brusquement, prend un aspect grumeleux; les inégalités semblent bourgeonner, tandis qu'elles deviennent progressivement incandescentes.

2° Il apparaît en différents points des protubérances noires, grises ou blanches, sur la surface qui reste brillante. Elles peuvent être initialement très petites, mais elles bourgeonnent et finissent par la recouvrir tout entière; à ce moment, elles sont généralement portées au blanc.

Quel qu'en soit le début, le terme ultime de cette évolution est toujours le dégagement de fumées blanches par un magma porté au blanc éblouissant. Après réaction, la portion inférieure peut contenir du nitrure, jaune d'or, et du magnésium, disséminés dans la magnésie. Ceci s'explique aisément, par l'insuffisance de l'afflux gazeux au travers de la magnésie, et se rattache d'ailleurs à la méthode de préparation du nitrure, de Matignon et Lassieur (41). La présence du nitrure est probablement la cause de la pulvérisation spontanée des produits de la réaction à l'air atmosphérique. Cette pulvérisation peut s'accompagner d'un léger dégagement d'ammoniaque, perceptible à l'odorat et encore mieux au tournesol.

La température de 700°, à laquelle nous avons fait allusion un peu plus haut, n'est pas un seuil défini; c'est toutefois à son voisinage que les phénomènes précurseurs de la combustion vive sont devenus bien plus difficiles à observer, car ils évoluent beaucoup plus rapidement. Sauf l'apparition de taches noires, qui deviennent beaucoup plus rares et très fugaces, ils sont dans l'ensemble tout à fait semblables à ceux que nous venons de décrire.

Etude métallographique des produits d'oxydation

En retirant vivement la protubérance superficielle avec une spatule ou une pince et en la posant aussitôt sur un bloc métallique froid, on peut en arrêter l'évolution si celle-ci n'est pas trop avancée. Le produit était inclus dans la gomme-laque, usée à l'émeri, et la section était ensuite polie. On ne peut observer la structure très fine : le polissage remplit les cavités les plus fines et une attaque chimique dissout en même temps des couches ou des filets de métal très fins qui jouent un rôle parfois important dans la cohésion de l'ensemble. Il faut d'ailleurs tenir compte du mode de refroidissement qui fixe d'abord le contour extérieur, l'intérieur pouvant être remanié profondément par le retrait à la solidification. C'est à ce retrait que l'on peut attribuer la cavité qui se trouve souvent à la base des protubérances et que l'on met facilement en évidence dans une coupe pratiquée au rasoir. Nous avons également utilisé la dilacération au moyen d'aiguilles d'acier, sous la loupe binoculaire.

L'ensemble de ces observations montre qu'il s'agit de glo-

hules portant des protubérances arrondies plus ou moins ramifiées. Sur les coupes, le magnésium compact est limité par des lignes courbes, plus ou moins irrégulières. Certaines lacunes, de

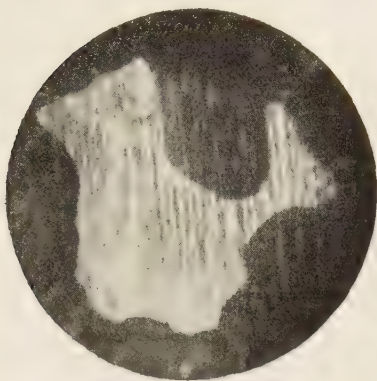


FIG. 4.

Magnésium pur industriel attaqué profondément ($\times 20$).

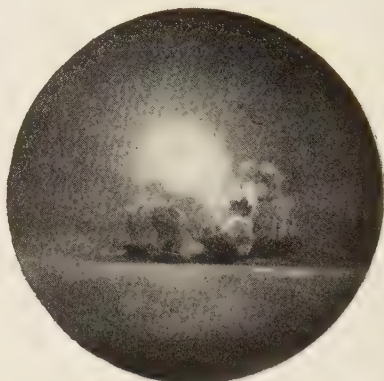


FIG. 5.

Combustion du Magnésium (grandeur nature).

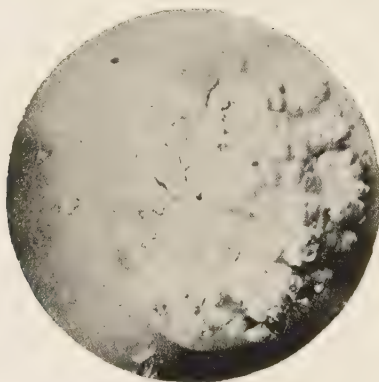


FIG. 6.

Après combustion ($\times 2$).

section presque circulaire et assez petites au milieu d'une surface métallique étendue, doivent correspondre aux cavités de retassure. Les autres lacunes doivent, selon toute vraisemblance, exister à chaud entre les ramifications. Toutes ces masses élémentaires sont reliées entre elles par de fins pédoncules, très étroits, ainsi que l'on peut s'en assurer à la dissection directe. Une excroissance isolée de 5 à 10 m/m de diamètre peut n'être reliée à la surface métallique que par un isthme de 0,1 m/m de diamètre. Par suite de leur poids, elles créent à la surface

une dépression plus ou moins marquée et peuvent même s'y enfoncer. Sur les coupes, leur masse semble réunie à celle de la masse principale; mais l'observation directe montre l'existence d'une fine couche d'oxyde assurant la séparation physique. (Se reporter aux figures 5, 6, 7, 8.)

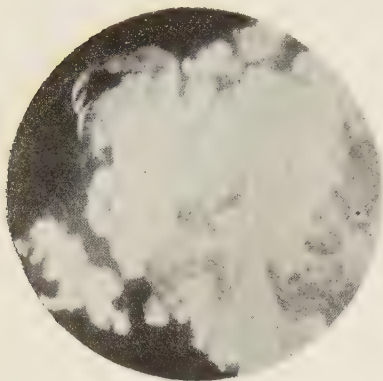


FIG. 7.

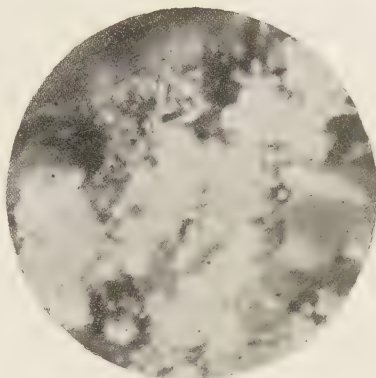


FIG. 8.

Coupes dans les postubérances ($\times 4,5$).
parallèle à la surface. *perpendiculaire à la surface.*

Mécanisme de l'oxydation par protubérances

Le mécanisme propre de la formation des protubérances ne peut être atteint par des expériences aussi simples. Sans en préjuger dès maintenant, on peut donner une explication assez satisfaisante de leur évolution, et de leur rôle dans la réaction. L'examen des protubérances montre que le magnésium liquide doit « mouiller » facilement son oxyde, ce qui permet la réalisation de ces structures très fines. Une boursoufflure de la surface métallique, communiquant avec la masse principale par un pédoncule de faible section, sera placée dans une situation très particulière au point de vue thermique : la chaleur dégagée à son voisinage immédiat par la combustion de la vapeur métallique qu'elle émet est conduite pour une proportion bien plus faible vers la masse principale que dans le cas du reste de la surface. La loi d'échauffement en fonction du temps sera très différente. D'autant plus que, la température croissant, la volatilité du métal croît et par suite la quantité de chaleur dégagée. Un autre phénomène agit en sens inverse de celui-ci : la tension superficielle a dû baisser fortement sur la protubérance, car elle augmente considérablement de volume en conservant sa forme

cu en bourgeonnant de nouvelles protubérances. Le rapport de la surface au volume reste vraisemblablement du même ordre de grandeur. Ces formations, en se multipliant et en se ramifiant, finissent par couvrir toute la surface (fig. 13). Finalement il se forme une couche de magnésie incandescente, exempte de métal liquide, dont l'existence arrête l'accélération de la réaction. La magnésie formée au voisinage des anciennes protubérances les empâte (fig. 6).

Les taches noires peuvent être formées soit par un grand nombre de protubérances très petites et peu actives, soit par une couche uniforme d'oxyde renfermant du métal très divisé. Cet aspect se retrouve fréquemment dans l'oxydation d'alliages aluminium-magnésium entre 550 et 600°.



Action de la chaleur sur le magnésium solide

Pour interpréter l'action de l'air sur le magnésium solide au voisinage du point de fusion, il convenait de connaître l'action du chauffage pris isolément. Nous avons utilisé comme milieu gazeux l'hydrogène, qui ne se combine pas au magnésium dans les conditions de l'expérience. La volatilité du magnésium nous a empêché de faire cette étude dans un vide poussé.

Deux méthodes différentes ont été utilisées :

1° A température constante, le magnésium était chauffé 15 minutes dans l'hydrogène. Il était renfermé dans un tube de silice, et surmonté d'une couche de 5 cm. de limaille de magnésium pressée entre deux tampons de coton de verre. Ce tube était renfermé dans un tube plus grand que l'on remplissait d'hydrogène en faisant le vide et en envoyant le gaz alternativement. Le chauffage, dans un four assez court, commençait par la limaille de façon à éliminer les gaz résiduels pouvant réagir sur le magnésium. La pression d'hydrogène était de 100 m m. de mercure à froid; la volatilisation, bien que faible, était toujours nette.

2° A température ascendante, dans le four à regard décrit page 9 (fig. 1), en interposant sur le passage du courant gazeux 5 cm. de magnésium en limaille, dans une zone légèrement plus chaude que celle où se trouvait le métal.

Magnésium distillé fibreux

A cause de la grande altérabilité de la matière intercrystalline, nous nous sommes contentés de l'user sur du papier émeri fin. L'aspect strié produit par ce traitement disparaît, probablement par suite de l'évaporation. On ne voit que les limites des cristaux sous forme d'un réseau très confus de vallonements. On discerne de très nombreuses protubérances, de quelques centièmes de millimètre de haut, d'éclat métallique, non ramifiées, ainsi que des cavités à parois très brillantes dont les dimensions sont de l'ordre du dixième de millimètre. Les sections parallèles et perpendiculaires aux fibres sont identiques d'aspect.

Magnésium distillé fondu

On n'y discerne pas de limite de cristaux. Dans certaines régions, le fond semble semé de points brillants, et de petites

protubérances. Si l'on ne fait pas de distinction entre ces deux accidents de surface, ils semblent distribués régulièrement; mais leurs proportions relatives sont tout à fait variables d'un point à un autre. On remarque également des cavités polyédriques, dont beaucoup ont une section hexagonale et sont terminées à la partie inférieure par un trièdre d'aspect régulier (fig. 9). Elles ne préexistent pas dans le métal : en enlevant plusieurs millimètres par une série d'attaques et de polissages, nous n'avons trouvé qu'une petite cavité à parois arrondies (retassure ou attaque inégale).



FIG. 9.
*Cavités formées par évaporation
dans le magnésium distillé ($\times 200$).
(Banc Le Chatelier.)*



FIG. 10.
*Evaporation sur le magnésium
industriel ordinaire ($\times 200$).
(Banc Le Chatelier.)*

L'action rapide du chauffage ne donne rien de visible directement, car la vapeur métallique opacifie le tube. En arrêtant aussitôt, on trouve l'aspect de la figure 23 : surface plissée probablement à cause de la contraction à la solidification, limites des cristaux visibles en légers creux.

Magnésium pur industriel

Il ne donne que de rares protubérances, très petites et peu complexes. Les figures d'évaporation sont beaucoup plus petites, en forme de triangle ou de trapèze, et rarement symétriques. Elles n'apparaissent brillantes en lumière oblique que pour une certaine orientation. Lorsqu'on fait tourner la platine, des plages correspondant aux cristaux par la forme et la superficie, s'éclairent ou s'éteignent brusquement. En chauffant dans un courant d'hydrogène pendant une minute à partir du moment

où le tube s'opacifie, la face supérieure ne fond que partiellement. On y remarque de très nombreux petits points brillants (plus de 10.000 au m^2), et quelques cavités à section hexagonale de 0,2 m/m de diamètre environ, tapissées à l'intérieur de saillies polyédriques. Les protubérances sont rares, non ramifiées, et vides de leur contenu métallique.

Magnésium industriel ordinaire

Le traitement de 15 minutes à 600° fait passer une grande partie de la masse à l'état liquide, à cause de la grande quantité de matières étrangères renfermées entre les cristaux. L'évaporation a marqué largement en creux les limites cristallines (fig. 11). Elle a produit également sur la surface des cavités arrondies de plusieurs dixièmes de millimètre de diamètre. Certaines d'entre elles prouvent l'existence de la pellicule d'oxyde formée à température ordinaire (fig. 10) : on en voit très bien les débris débordant sur la cavité, ainsi que le prolongement des limites cristallines sur le film de magnésie. La portion centrale de la figure correspond à un vide, par lequel on peut nettement mettre au point le fond de la cavité. Dans cette expérience, nous n'avons pas observé la formation de protubérances.

Dans le courant gazeux, une action brutale de la chaleur, prolongée une trentaine de secondes après l'opacification du tube, donne lieu à la fusion partielle, avec un sérieux décalage des cristaux les uns par rapport aux autres, et plissements par refroidissement. On remarque des protubérances non ramifiées peu nombreuses, les unes métalliques, les autres vides. Une action modérée de la chaleur vers le point de fusion, durant trois à quatre minutes, cribble toute la surface de petites cavités de 0,002 à 0,004 m/m, dont certaines sont disposées par groupes orientés, s'éteignant simultanément en lumière oblique. On voit en outre de nombreux trous plus grands arrondis, mais à parois granuleuses.

En faisant monter lentement la température et laissant deux minutes seulement à partir du moment où le tube s'opacifie, une partie seulement de la surface est fondue; dans certaines régions, on retrouve les cavités polyédriques d'évaporation, disposées en chapelets, qui marquent les limites cristallines (fig. 11). Les protubérances sont rares et vides de leur contenu métallique.

Ces observations sont destinées à servir de terme de comparaison avec celles qui vont suivre. On peut les résumer en disant qu'il y a prédominance des phénomènes d'évaporation, mal contenus par une couche d'oxyde de type « discontinu »,

craquelée en outre par la dilatation thermique. Les échantillons les plus purs donnent des figures d'évaporation possédant la symétrie propre du métal. On rencontre en outre de petites figures d'évaporation semblablement orientées pour un même cristal, analogues aux figures de corrosion du quartz. Le chauffage produit la fusion partielle plus ou moins avancée que l'on peut prévoir par les théories physiques. Quant aux protubérances, on voit que la dissymétrie locale, due aux impuretés ou à l'écroutissage, peut en faire apparaître quelques-unes; mais la cause locale qui leur a donné naissance est un déséquilibre disparaissant avec leur formation; leur surface n'évolue donc plus, et elles peuvent se vider par évaporation au lieu d'augmenter de volume comme dans l'air.

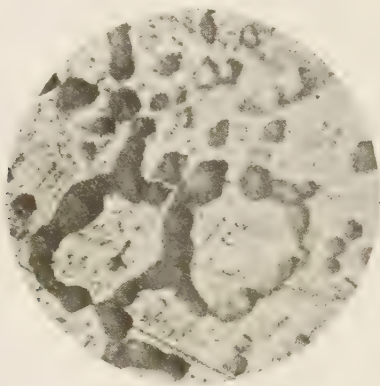


FIG. 11.
*Evaporation sur le magnésium
industriel ordinaire ($\times 200$).*
(Banc Le Chatelier.)



Oxydation du magnésium entièrement ou partiellement solide

Au-dessous du point de fusion, Pilling et Bedworth (44) ont étudié l'oxydation du magnésium en fil. La couche d'oxyde formée étant de structure « discontinue », la vitesse d'oxydation ne diminue pas au fur et à mesure que s'accroît l'épaisseur de la couche. Nos expériences relatives aux surfaces polies nous ont montré que dès 600°, la surface réagissante pouvait augmenter considérablement et que la température en était très variable; il serait intéressant de prolonger leur étude avec du fil de magnésium de haute pureté. Il signale un phénomène d'inflammation brusque à la suite d'une oxydation prolongée; il l'analyse dans le cas du calcium en fil : elle est due à l'augmentation rapide du rapport de surface à volume, lorsque l'oxydation a diminué considérablement le diamètre du fil, isolé thermiquement par l'oxyde; la réaction cesse alors d'être sensiblement isotherme. Le même phénomène intervient probablement dans les expériences de Tammann et Boehme (58) sur les températures d'inflammation de petites particules métalliques. Ils laissent tomber, dans un four vertical, des fragments de ruban de magnésium, de 0,2 m/m d'épaisseur, 15 m/m de long, de largeur variable. La chute se faisait à raison de 5 c/m par seconde, sur 25 c/m de longueur utile. Ils trouvent une température d'inflammation de $615^{\circ} \pm 5^{\circ}$ pour les sections comprises entre 0,1 et 0,3 m/m². Aucun de ces phénomènes ne prouve d'ailleurs l'aptitude du magnésium à émettre une flamme alors qu'il se trouve à l'état solide. L'expérience montre toutefois qu'on peut observer des phénomènes inflammatoires sur un bloc de magnésium rigide. Nous avons étudié cette question par l'examen microscopique, selon les méthodes indiquées précédemment.

Le morceau de magnésium dont l'une des faces était polie et décapée (page 15) était posé sur un bloc de fer chauffé vers 700° dans un four électrique. L'évolution de la surface était suivie au viseur et le fragment retiré était éteint par contact avec un bloc de fer froid. Notons tout de suite que l'homogénéité absolue vis-à-vis du passage de l'état solide à l'état liquide n'est qu'un cas limite : les échantillons les plus purs se sont montrés hétérogènes à ce point de vue. L'évolution peut être plus ou moins rapide : elle passe par les mêmes stades.

Le premier effet du chauffage peut être l'apparition d'irisations superficielles. Le phénomène, étudié et décrit par Tamman (54, 55), sur d'autres métaux, est assez rarement observable sur le magnésium; dû à l'oxydation du métal solide, il est bientôt masqué par le dépôt d'oxyde produit aux dépens de la vapeur métallique.

En même temps, les limites des cristaux apparaissent; en éclairage oblique, on voit des traits sombres ou brillants, suivant leur orientation. Osmond (42) et Robin (46) ont déjà décrit le phénomène. Ce dernier l'a observé parfois bien au-dessous du point de fusion du plus fusible des constituants de l'alliage; il l'attribue à la diminution de la résistance dans les faces d'accrolement, qui ne peuvent plus s'opposer aux déformations thermiques. Mais il remarque au refroidissement le retour en place des grains. Dans le cas de nos expériences, il n'en a pas été de même, et les grains ont gardé à froid le décalage en hauteur qu'ils ont pris les uns par rapport aux autres; les limites apparaissent sous forme de rigoles brillantes et creuses, raccordées par un arrondi avec la surface plane, ou de bourrelets liquides épanchés entre deux grains, ou d'un rebord très brillant, sur le côté d'un grain qui en surplombe un autre : tout porte à croire que la matière intercrystalline est passée à l'état liquide, dissolvant la portion la plus externe des cristaux. Tout ceci s'accorde assez bien avec ce que nous connaissons des équilibres entre solides et liquides. Le fragment de métal est alors constitué par un agrégat de cristaux isolés, réunis par une mince couche de liquide; leur position d'équilibre est déterminée par des phénomènes capillaires. En écrasant le fragment avec une pince au moment où les cristaux apparaissent nettement, on peut mettre cette structure en évidence.

C'est à ce moment que l'on peut assister parfois au dégagement des bulles de gaz incluses ou dissoutes. Celles-ci se dégagent simultanément, presque instantanément, et ne laissent généralement pas de trace visible à froid sur la surface. On peut cependant en voir sur la figure 25, où la fusion partielle était peu avancée. Il ne semble pas qu'elles aient un rôle important dans la formation des protubérances : si l'opération s'arrête là, l'aspect de la surface ressemble fort à celui que décrit Robin (46). Il est parfois possible d'observer des taches, s'irradiant autour d'un point sombre, telles que ce dernier les a décrites; pour l'instant nous ne sommes pas en état de proposer une explication.

En continuant le chauffage, on voit brusquement surgir des excroissances, souvent noires, sur tout ou partie de la surface;

au début celles-ci sont plus ou moins sphéroïdales; elles croissent en grandeur, se ramifient, et atteignent rapidement plusieurs dixièmes de millimètre de haut. Elles sont infiniment plus nombreuses que les protubérances de même taille apparaissant en atmosphère inerte. Si l'on refroidit, l'aspect est celui de la figure 12. A l'encontre de ce qui se produit en atmosphère inerte, elles sont à peu près toutes localisées aux limites des cristaux.

Lorsqu'on prolonge encore le séjour du métal dans le four, on voit quelques-unes de ces protubérances s'accroître démesurément, par un bourgeonnement intensif. L'intensité des échanges gazeux à leur surface augmente considérablement la température du métal. Dès ce moment il n'est plus possible d'arrêter l'oxydation par refroidissement seul : il faut user d'un gaz inerte ou passivant. L'aspect de la surface est celui de la figure 13. L'évolution se poursuit comme dans le cas du liquide (page 25).

D'après tout cela on peut conclure qu'il s'agit d'une réaction du liquide, limitée à la phase liquide, et que le magnésium solide ne la présente pas. Au début, son évolution est ralentie parce que la formation des premières protubérances produit une raréfaction du liquide entre les cristaux; mais la chaleur rayonnée sur la surface peut déterminer une fusion totale de celle-ci, limitée en profondeur, mais permettant une inflamma-



FIG. 12.

Magnésium industriel ordinaire; début de formation des protubérances ($\times 25$).

tion très rapide. Le cas intermédiaire est celui d'un alignement fortuit de protubérances qui déterminent l'oxydation par une bande liquide continue.

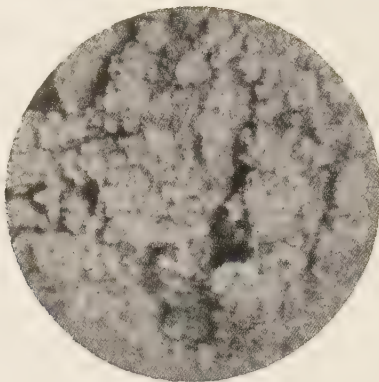


FIG. 13.

Protubérances enchevêtrées ($\times 3$).

Insistons sur la nécessité absolue d'une atmosphère normale, exempte en particulier de produits sulfurés ou fluorés, d'acide chlorhydrique, tels qu'en dégagent facilement les appareils ayant déjà servi à des essais de fusion du magnésium. Ces impuretés ont comme effet de diminuer considérablement ou même de supprimer les variations locales de tension superficielle qui produisent les protubérances.

Nous avons pu reproduire l'essentiel de ces expériences sur un échantillon de magnésium existant au laboratoire depuis plus d'une trentaine d'années. Mais on n'observe rien sur la surface brute, à cause de la croûte formée par corrosion atmosphérique, et le métal semble s'oxyder brusquement et uniformément.

Il se produit parfois un phénomène semblable, caractérisé par la formation d'une couche d'oxyde épaisse d'une fraction de millimètre, en présence de faibles quantités d'impuretés gazeuses passivantes; cette couche, de couleur noire ou grise, blanchit brusquement un peu avant l'inflammation.



Action de petites quantités de métaux étrangers sur l'oxydation du magnésium

-----○-----

L'apparition de protubérances sur le magnésium ordinaire a presque toujours lieu dans la première phase liquide formée. Sur un métal très pur il ne s'en peut former généralement qu'après fusion totale; cette propriété se rapporte très vraisemblablement au magnésium. Pour confirmer cette supposition, nous avons cherché dans quelle mesure l'addition d'impuretés pouvait affecter la réaction en changeant notablement la composition de cette première phase liquide (12). Le mode opératoire est le même que pour le magnésium ordinaire; les alliages ont été préparés ainsi qu'il est indiqué page 13. Pour avoir des structures semblables à celles du magnésium ordinaire, c'est-à-dire des cristaux bien développés séparés par une matière intercrystalline en faible quantité, nous avons dû nous borner à de faibles additions de constituants étrangers. On trouvera page 15 les renseignements concernant les diagrammes d'équilibre intéressant ces expériences.

MAGNÉSIUM-SODIUM

L'addition de sodium augmente l'activité chimique du magnésium; la réaction s'emballe très rapidement, et il est difficile de l'arrêter par simple refroidissement. Les débuts de l'oxydation se traduisent localement, soit par le boursoufflement de plages intéressant plusieurs dizaines de cristaux à la fois, soit par l'apparition de protubérances de plusieurs dixièmes de millimètre de haut qui provoquent à leur voisinage immédiat un remaniement important de la surface.

MAGNÉSIUM-CUIVRE

Pour 0,5 % de cuivre, les limites paraissent très nettement, à cause sans doute du bas point de fusion de l'eutectique. Sur les limites apparaissent quelques protubérances. Un alliage plus riche donnerait des grains cristallins trop petits.

MAGNÉSIUM-NICKEL

Le nickel se comporte comme le cuivre; nous donnons ici (fig. 14), à titre documentaire, la photographie prise au banc

Le Chatelier; on voit que les contrastes sont moins bons qu'en éclairage oblique.

MAGNÉSIUM-ARGENT

Dans un alliage renfermant 3 % d'argent, qui ne peut servir d'intermédiaire pour faciliter l'oxydation, les protubérances apparaissent également sur le réseau de lignes creuses qui marquent l'emplacement des limites cristallines (fig. 15).

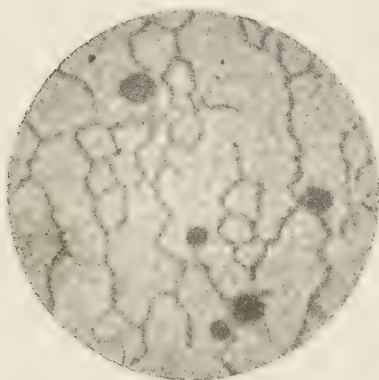


FIG. 14.
Mg avec 0,5 % Ni
(Banc Le Chatelier $\times 90$.)



FIG. 15.
Mg avec 5 % Ag ($\times 60$).

MAGNÉSIUM-CALCIUM

Un alliage à 10 % environ de calcium s'oxyde par plages qui prennent une teinte sombre, puis se boursoufflent. Un alliage à 2 % s'oxyde par protubérances localisées entre les cristaux.

MAGNÉSIUM-ZINC

On obtient pour la teneur en zinc de 3 % un réseau brillant très fin, tantôt creux et tantôt saillant, sur lequel apparaissent des protubérances assez régulières (fig. 16).

MAGNÉSIUM-CADMIUM

Le cadmium étant soluble dans le magnésium à l'état solide, la matière intercrystalline ne doit pas trop différer de celle du magnésium initial. En tout cas, les limites sont très nettes, et les protubérances y sont localisées (fig. 17).

MAGNÉSIUM-ALUMINIUM

En théorie un tel cas est fort complexe à cause de l'existence d'une solubilité variable à l'état solide. Dans le cas d'alliages tels que les nôtres, refroidis brusquement, la diffusion n'a pas eu le temps de se produire et les cristaux de magnésium n'ont pu dissoudre beaucoup d'aluminium. Même aux faibles teneurs, ils doivent être entourés d'une faible quantité d'eutectique; s'il y a eu diffusion elle reste localisée au voisinage immédiat de l'eutectique. Au bout d'un an et demi, l'alliage contenant 0,5 % d'aluminium donne le même résultat : limites des cristaux bien nettes, renfermant des protubérances (fig. 18). L'alliage à 2,8 %

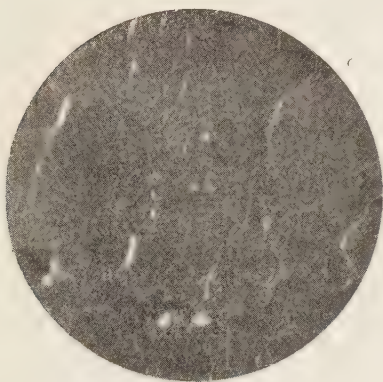


FIG. 16.
Mg avec 3 % Zn (×60).

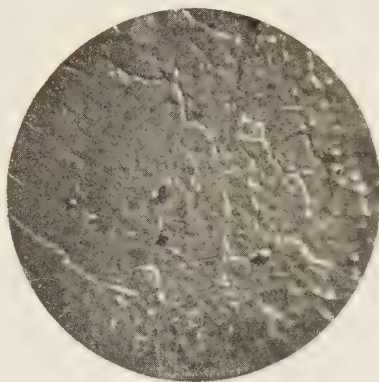


FIG. 17.
Mg avec 8 % Cd (×60).

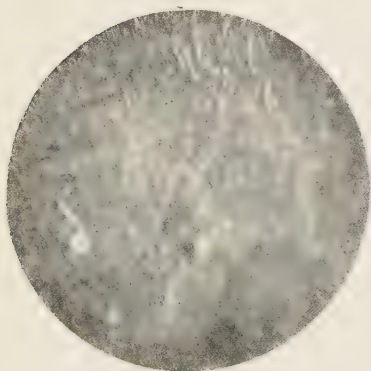


FIG. 18.
Mg avec 0,5 % Al (×60).

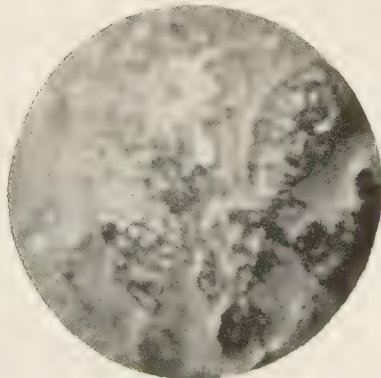


FIG. 19.
Mg avec 2,8 % Al (×60).

réagit, soit par protubérances, soit par oxydation intéressant simultanément toute la surface du premier liquide formé; celui-ci se comporte comme les alliages à forte teneur (25 à 60 % d'aluminium) et forme un lacis noir (fig. 19).

MAGNÉSIUM-ÉTAIN

L'alliage à 0,5 % donne, comme le zinc, un réseau très fin contenant presque toutes les protubérances (fig. 20).

MAGNÉSIUM-PLOMB

L'addition de 6 % de plomb montre d'une façon remarquable le chevauchement des cristaux au commencement de la fusion (fig. 21).

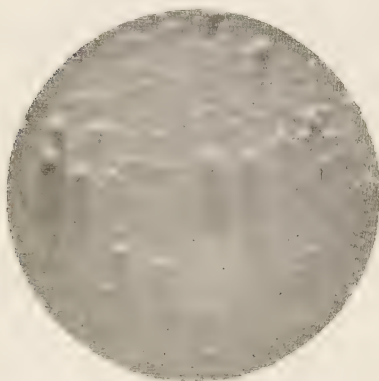


FIG. 20.
Mg avec 0,5 % Sn (×60).

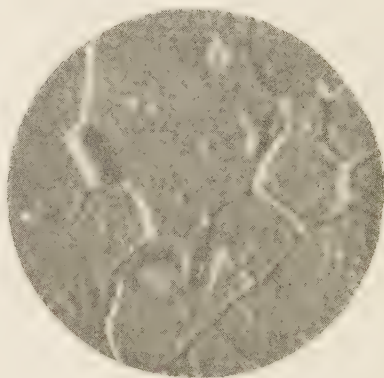


FIG. 21.
Mg avec 6 % Pb (×60).

MAGNÉSIUM-ANTIMOINE

L'aspect, pour une addition de 5 %, est analogue à celui du plomb, avec un relief moins marqué.

MAGNÉSIUM-BISMUTH

5 % de bismuth donnent un alliage à grains assez fins, qui s'oxyde à la fois par boursouffures des limites cristallines et par protubérances superposées à celles-ci (fig. 22).

MAGNÉSIUM-THALLIUM

L'alliage à 3 % forme de nombreuses protubérances, situées sur la limite des cristaux.

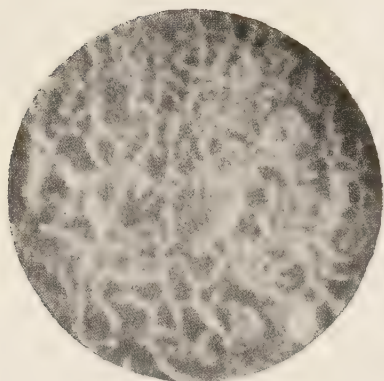


FIG. 22.

Mg avec 5 % Bi 1×60).

L'examen des figures montre qu'il n'y a pas de différence essentielle, sauf pour la figure 19, avec le magnésium ordinaire. On peut donc bien avancer jusqu'à preuve du contraire, que l'apparition de protubérances dans la phase liquide est due à l'état physique de celle-ci. Ces formations d'oxydation ne sont vraisemblablement pas dues à l'expansion du liquide au moment de la fusion : les lignes de séparation apparaissent normalement en creux, tant que des phénomènes secondaires n'en ont pas boursoufflé la surface. D'ailleurs, étant donné la forte conductibilité calorifique des métaux et la structure de ces alliages, il est vraisemblable que les liens mécaniques disparaissent au fur et à mesure que fond la matière intercrystalline; une fois celle-ci fondue, la tension superficielle du liquide et la pression atmosphérique interviennent seules pour conserver la forme de l'édifice. L'infime pellicule d'oxyde formée à ce moment ne peut avoir d'influence sérieuse. Il est possible que la présence d'une inclusion très fusible au milieu d'un cristal puisse déterminer une protubérance par dilatation; mais cette éventualité est exceptionnelle. Le nombre limité des protubérances s'explique très bien en supposant qu'elles sont formées aux endroits de moindre tension superficielle; sinon, d'après ce que l'on sait (page 65) des oxydations d'alliages de magnésium à forte teneur en constituant étranger, on devrait s'attendre à un boursoufflement uniforme des limites, comme dans le cas de la figure 19. Nous n'avons encore pu déterminer si ces points particuliers du liquide correspondaient à des conditions locales d'ordre physique ou chimique.

Action de l'air sur le magnésium pur

Jusqu'ici, la pureté absolue d'un corps n'est qu'une limite, que l'on peut approcher progressivement par rapport à un moyen de contrôle déterminé. On ne peut encore obtenir de magnésium spectroscopiquement pur et surtout exempt de calcium. Dans le cas de ces métaux très purs le critérium habituel des chimistes, qui est la concentration globale des éléments étrangers dans une notable quantité de métal est généralement insuffisant. Tout en restant un moyen de contrôle et d'identification précieux, il est trop affecté par les inclusions accidentelles, et ne tient aucun compte de la répartition spatiale. Les travaux de Triché (57) sur l'analyse spectroscopique locale, et de Calvet (8) sur les vitesses de recristallisation, semblent promettre une bien meilleure caractérisation.

L'échantillon le plus pur que nous ayons eu entre les mains était un monocristal de magnésium, obtenu par MM. Chaudron et Hérenguel (28). Il ne donnait plus que de très faibles raies de calcium. Il est vraisemblable que si l'on pouvait appliquer ce procédé à un métal réellement exempt de calcium, il donnerait un métal absolument pur par rapport au spectre d'arc direct, et aux bons spectrographes courants. Cet échantillon pouvait être considéré comme homogène. Un fragment chauffé avec précaution pouvait fondre sans présenter de modification superficielle. Il a fallu le maintenir pendant une vingtaine de secondes au-dessus de son point de fusion pour qu'il apparût des protubérances, identiques à celles que l'on observe dans l'oxydation du magnésium ordinaire.

Nous devons également à la libéralité de M. Chaudron du magnésium distillé refondu. Les raies du calcium étaient un peu moins faibles que sur l'échantillon précédent. On pouvait le fondre également sans apparition de protubérances, en insistant il s'enflammait comme le magnésium ordinaire.

Le magnésium industriel pur s'est comporté de même sur un échantillon sensiblement monocristallin. En choisissant dans le lingot une surface à plus petits éléments cristallins (fig. 4), nous avons obtenu l'aspect représenté sur la figure 23 : les plissements formés au cours du refroidissement montrent que toute la surface était liquide; les limites cristallines sont légèrement apparentes; on remarque en haut une plage d'oxydation grumeleuse.

Le magnésium sublimé fibreux du commerce montre bien l'influence d'une faible quantité d'impuretés, convenablement localisées. Il contient un peu de calcium auquel correspond une quantité plus que quintuple d'eutectique $\text{Mg-Mg}(\text{Ca}^3)$, pratique-

ment insoluble dans le magnésium. Celui-ci se présente en fibres allongées, dont la cohésion est faible, peut-être à cause de la grande fragilité de l'eutectique combinée avec la direction uniforme des éléments de structure. La figure 24 représente l'oxy-

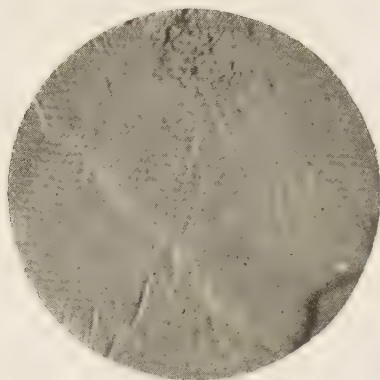


FIG. 23.

*Magnésium industriel pur, début de
fusion à l'air ($\times 25$).*

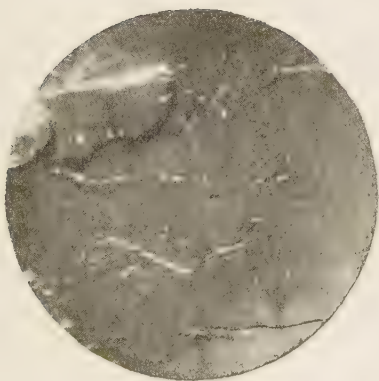


FIG. 24.

*Magnésium distillé fibreux, début d'oxydation à l'air :
surface parallèle aux fibres ($\times 45$).*



FIG. 25.

*surface perpendiculaire aux fibres
($\times 45$).*

dation d'une section parallèle aux fibres, et la figure 25 une section perpendiculaire. On voit que les fibres sont formées elles-mêmes de nombreux cristaux. Le chauffage à l'air a déterminé non seulement le déplacement de certains d'entre eux et l'apparition des limites, mais encore le boursoufflement de quel-

ques limites et la formation de protubérances, tout comme dans le cas du métal ordinaire. C'est l'un des cas où nous avons pu retrouver à froid la trace du dégagement de bulles gazeuses, sous forme de cavités arrondies (fig. 25); il s'agit probablement de gaz absorbé à la surface de fissures. Les protubérances semblent se présenter surtout entre les fibres principales; d'après l'importance prise en cet endroit par la fusion partielle, c'est là aussi que s'est rassemblée la plus grande partie du calcium. En résumé, ce magnésium, bien que pur analytiquement, se comporte comme un métal impur, à cause de son hétérogénéité vis-à-vis des phénomènes thermiques.

Dans l'ensemble, on voit que lorsque la totalité du métal fond dans un faible intervalle de température, on n'observe pas de protubérances aux limites cristallines, bien que le métal soit capable d'en donner. Il s'agit donc d'un phénomène concernant la phase liquide et n'apparaissant qu'un certain temps après cette phase. L'examen du magnésium fibreux montre en outre qu'il suffit d'une faible quantité de constituant étranger pour que le métal pur se comporte comme le métal ordinaire. Au point de vue qui nous occupe, le degré plus ou moins grand de pureté est défini par l'importance spatiale plus ou moins grande de la phase liquide formée avant la fusion des cristaux de métal pur ou pratiquement pur.



Action de l'oxygène pur



On peut rapporter le début d'apparition des protubérances superficielles à l'hétérogénéité primitive du métal. Il est difficile d'invoquer ces explications pour rendre compte de leur développement; il est plus simple et plus conforme à l'aspect externe du phénomène, d'imaginer une répartition de la tension superficielle, qui varierait d'un point à l'autre au cours de l'oxydation de la protubérance. Nous avons recherché, en opérant dans l'oxygène de plus en plus pur, si la différence des vitesses d'oxydation d'un point à un autre pouvait expliquer seule ces résultats.

En opérant à la pression atmosphérique, dans un courant d'oxygène très pur obtenu par le permanganate sulfurique et l'eau oxygénée, nous avons vu le magnésium brûler avec violence, en formant une masse grumeleuse où l'on peut imaginer des traces de protubérances. La magnésie peut être partiellement fondue. Toutefois l'évolution de la réaction est tellement rapide qu'on ne peut rien avancer avec certitude.

Nous avons préféré opérer à pression réduite, dans l'appareil de la figure 3 (page 10); ce procédé avait au surplus l'avantage de réduire encore la tension partielle de l'azote éventuel. L'oxygène était obtenu en décomposant par la chaleur du permanganate de potasse pur. En alternant le vide et le dégagement gazeux, on peut réduire considérablement la proportion d'azote, jusqu'à ce que le chiffre calculé n'ait plus aucun sens par rapport aux causes d'erreur. Lorsque l'oxygène sous une pression de 6 m/m renferme moins de 1/1000 d'azote calculé, les protubérances ne se produisent plus : il se fait une croûte blanche continue, et l'inflammation survient par rupture brusque de cette croûte. Sous une pression de 20 à 25 m/m, correspondant à 0 gr. 4 de gaz disponible pour moins de 0 gr. 05 de métal, l'azote calculé étant de 1.10^{-5} au plus, et l'azote réel étant réduit aux gaz dégagés par les parois du ballon pendant l'opération, les résultats ont été semblables.

Nous voyons donc que le développement normal des protubérances n'est pas dû à la seule réaction du magnésium sur l'oxygène seul : il faut, pour créer les différences locales de tension superficielle, un système gazeux capable d'établir des différences locales de réactions chimiques superficielles, il doit être vraisemblablement composé de deux gaz.



Action de l'azote atmosphérique sur le magnésium

Formation du nitrure de magnésium

Depuis Sainte-Claire Deville qui l'a isolé (51), de nombreux chercheurs ont étudié les conditions de préparation et les propriétés du nitrure de magnésium. Récemment, Elchardus a étudié quantitativement l'équilibre nitrure-azote (15). Il ne fournit pas de tableaux numériques des valeurs obtenues; la courbe indique une tension de dissociation inférieure à 5 m m pour les températures au-dessous de 800°, c'est-à-dire celles qui nous intéressent dans l'étude du début de la réaction. Grandadam (19), en étudiant la variation de conductibilité électrique d'un fil chauffé dans l'ammoniac pur et sec, observe une augmentation de résistance à partir de 200°. Ces deux auteurs ont établi l'un et l'autre la solubilité du nitrure formé dans le magnésium solide; ou tout au moins sa diffusion à l'intérieur de la masse métallique.

Elchardus signale certaines anomalies qu'il a observées au cours de ses mesures, et admet la possibilité d'une réaction intermédiaire. Nous admettons d'autant plus volontiers cette hypothèse que nous avons nous-mêmes observé (10) la distillation du magnésium vers 800° dans un courant d'azote pur. Ce phénomène ne peut s'accorder avec les mesures d'Elchardus qu'en admettant l'intermédiaire d'une réaction de faible vitesse; il explique certaines contradictions apparentes. Quoiqu'il en soit, certains faits semblent bien acquis : la réaction de l'azote sur le magnésium est réversible entre 600 et 800° au moins; dans cette zone de température l'oxygène déplace facilement et intégralement l'azote du nitrure.

A partir du magnésium et de l'air, Matignon et Lassieur (41) ont obtenu le nitrure cristallisé; ils chauffaient fortement un creuset incomplètement clos, rempli de poudre de magnésium. A la surface, l'air forme d'abord du nitrure et de l'oxyde; mais au fur et à mesure que progresse la réaction, c'est de l'air filtré sur du nitrure incandescent, donc de l'azote exempt d'oxygène, qui pénètre dans les parties profondes. Il ne se forme donc au fond du creuset que le nitrure; c'est le même phénomène qui permet la nitruration dans les parties profondes lorsque le magnésium brûle à l'air libre.

Dans le domaine des hypothèses, on peut transposer ces résultats à l'échelle microscopique. Si l'on considère la volatilité

du métal, et la diffusion des gaz au travers des lacunes de la couche d'oxyde, on peut prévoir que l'oxygène sera absorbé vers l'extérieur et que, au contact du métal, il se formera surtout du nitrure en plus ou moins grande proportion. La formation du nitrure sera d'autant plus importante que la couche d'oxyde sera moins perméable. Il peut se créer ainsi des différences très appréciables de tension superficielle; si l'on tient compte de la solubilité du nitrure dans le magnésium, on voit que ces différences pourront jusqu'à un certain point survivre à l'oxydation directe du métal liquide.

Action de l'ammoniac

Nous avons fait agir le gaz ammoniac bien sec, ayant passé sur 50 c/m de potasse caustique en pastilles et un mètre de fil de sodium en petits morceaux. A $565 \pm 5^\circ$, au bout d'une demi-heure, la surface polie est légèrement jaunie, mais ne montre pas d'altération superficielle. Un autre essai, prolongé une demi-heure à 625° , provoque un début de fusion de la matière inter-cristalline, mais nous n'avons obtenu aucune figure d'évaporation semblable à celle que donne l'hydrogène. Il faut travailler une demi-heure aux environs immédiats du point de fusion pour obtenir la disparition par évaporation des limites cristallines; le métal est alors recouvert de nitrure jaune, il exhale à l'air une odeur très nette d'ammoniaque (fig. 26).

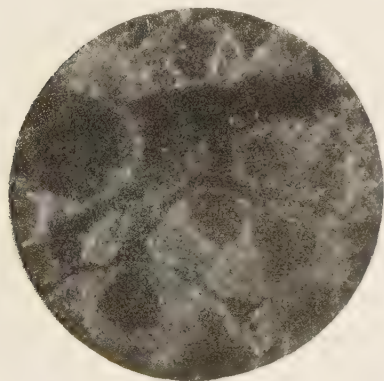


FIG. 26.

Action de l'ammoniac ($\times 140$).

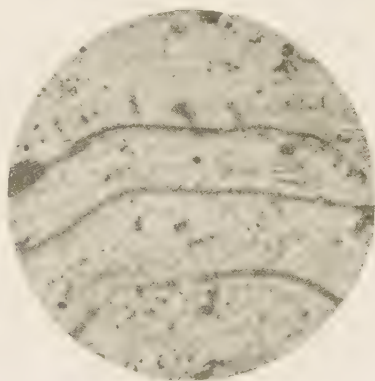


FIG. 27.

Action de l'azote brut ($\times 350$).

Action de l'azote exempt d'oxygène

Si l'on fait agir l'azote ordinaire du commerce, passant auparavant sur du magnésium en tournure chauffé au rouge

pour absorber l'oxygène qu'il renferme, le métal ternit. Si l'on chauffe au point de fusion ou au-dessus, il peut se recouvrir de nitrure cristallin jaune. L'observation ne peut être faite directement à cause de l'opacification du verre.

Action de l'azote contenant un peu d'oxygène

L'azote pur ou l'ammoniac ne semble pas déterminer l'apparition de protubérances superficielles. Nous avons, il est vrai, observé une plage boursouflée à la suite d'un chauffage à 625° durant trente minutes dans l'ammoniac; elle doit être causée par une hétérogénéité primitive de la surface métallique, comme celles que l'on observe en atmosphère d'hydrogène. Dès que l'azote contient de l'oxygène en proportion appréciable, et celle que contient l'azote commercial ordinaire suffit, des formations globulaires apparaissent. Aux faibles teneurs, elles sont assez mal définies, ce qui n'a pas permis de déterminer l'existence d'un seuil d'apparition. L'oxydation accélérée avec inflammation ne se produit généralement pas au-dessous de 5 % d'oxygène.

Mélanges d'oxygène et d'azote sous pression atmosphérique

Nous les avons étudiés de 5 en 5 %; ils se comportent tous comme l'air, à peu de chose près. La nitruration est généralement très réduite, et la réaction s'emballe à partir de 80 % d'oxygène.

Mélanges d'oxygène et d'azote sous pression réduite

Pour rechercher l'influence de la pression absolue d'azote, et l'effet de la quantité de chaleur dégagée sur la formation des protubérances, nous avons opéré à pression réduite, entre 30 et 380 m/m, dans l'appareil décrit page 14, figure 3. Nous n'avons obtenu aucun résultat remarquable : la formation des protubérances se produit très bien sous pression réduite et la nitruration varie indépendamment de la composition des mélanges : elle semble être sous l'influence des conditions locales, et des particularités accidentelles de la couche d'oxyde.

Réaction intermédiaire

Au cours d'expériences se rapportant aux techniques de fusion, nous avons observé un curieux phénomène. En dirigeant un jet d'azote brut sur du magnésium chauffé au-dessus de son

point de fusion, il est apparu à la surface des saillies arrondies de plusieurs millimètres de largeur. Une coupe transversale, suivie d'attaque par l'acide nitrique alcoolique à 5 %, mettait en évidence dans le métal des stratifications alternativement sombres et claires, très nombreuses. Sous le microscope on peut en compter jusqu'à 100 au millimètre; leur épaisseur variait de 0,1 m/m à 0,001 m/m. Il s'agit vraisemblablement d'une diffusion de nitrure en faible quantité dans le magnésium. Par analogie avec ce que nous savons des réactions périodiques dans les milieux aqueux immobilisés par la gélatine, on peut supposer que cette diffusion périodique soit due à l'existence d'une réaction intermédiaire dans la transformation de Mg en Mg^2N^3 . La figure 27 montre seulement les stries d'épaisseur moyenne, les plus fines étant tout juste discernables à l'œil.

En résumé, l'azote seul ou l'ammoniac ne peuvent donner lieu à la formation de protuberances; il suffit de très peu d'oxygène dans l'azote pour qu'il se comporte comme l'air. Ceci peut être attribué à l'irréversibilité de l'action de l'oxygène sur le nitrure ou sur le magnésium.



Action des gaz oxyde de carbone — et anhydride carbonique —

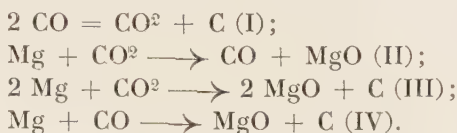
—⊙—

Le gaz carbonique est un constituant normal de l'air; il est possible qu'il réagisse sur le magnésium à l'état d'oxyde de carbone, par suite d'une réduction intermédiaire. En outre, la présence de ces deux gaz dans les flammes industrielles donne une grosse importance pratique à l'étude de leur action.

On sait depuis longtemps que le magnésium enflammé, en fil ou en ruban, continue de brûler dans l'anhydride carbonique : c'est une expérience de cours classique décrite dès 1869 par Kessler (34). Elle permet de montrer la présence de carbone dans ce gaz grâce au produit noir formé; Heumann (29) cité par Winkler, n'a trouvé qu'une proportion de carbone minime dans les produits d'oxydation par le gaz carbonique; nous verrons un peu plus loin (page 67) que des produits d'oxydation d'un très beau noir peuvent s'obtenir sans que le carbone soit présent. Il faut souligner que le procédé indiqué consistant à introduire le magnésium enflammé à l'air dans un récipient renfermant le gaz, se rapporte à un milieu gazeux où l'on vient d'introduire un peu d'air, et probablement une trace d'humidité. Winkler a repris l'étude, sur le métal en ruban, dans des conditions satisfaisantes. En chauffant dans un courant gazeux, il constate au rouge sombre la coloration en noir verdâtre et la production de carbone noir, avec réduction du gaz en oxyde de carbone. Le métal repris par l'acide chlorhydrique dégage un gaz contenant du carbone et laisse un résidu de carbone amorphe. Le métal ne s'enflamme qu'au rouge franc (60). Sur le magnésium en morceaux, Elchardus a confirmé ces résultats (15).

Quant à l'oxyde de carbone, Matignon (40) a montré qu'il pouvait entretenir la combustion du magnésium : il introduit un têt renfermant le métal enflammé, dans un récipient contenant le gaz. Ce mode opératoire doit évidemment introduire un peu d'air, et ceci fausse la portée théorique de l'expérience qui n'est décrite d'ailleurs qu'à titre de démonstration de cours; Matignon reconnaît dans le même mémoire qu'un fil de magnésium allumé s'éteint dans l'oxyde de carbone. On sait bien que la réaction équilibrée $\text{CO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{C}$ est possible aux températures élevées; mais il ne se forme pas suffisamment de magnésium gazeux.

Si l'on ne veut pas préjuger de l'état du carbone (libre, combiné ou absorbé), quatre réactions sont possibles :



Entre 600 et 800°, l'anhydride pur donnera toujours de l'oxyde de carbone, soit par (II), soit par (III) suivi de (I); l'oxyde de carbone, de l'anhydride par (I); pour ces raisons, nous avons ajouté à l'étude de l'action séparée des gaz celle de leurs mélanges. Dès maintenant, notons qu'il y a lieu de distinguer entre la phase gazeuse principale, et la phase gazeuse de volume très réduit qui se trouve au contact immédiat du métal. Cette dernière peut différer de la première très profondément du fait de l'action réductrice du magnésium, et des difficultés de la diffusion au travers d'une pellicule de produits d'altérations qui peut posséder une structure « continue ».

Action de l'oxyde de carbone

Le gaz était produit en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'acide formique; il passait dans deux flacons laveurs à soude, un tube en U rempli de potasse caustique solide, et un autre tube en U contenant de la ponce sulfurique. L'appareil était longuement purgé d'abord par de l'azote ordinaire, puis par un dégagement de 40 litres de gaz (calculé d'après la consommation en acide formique) pour un espace libre d'environ trois litres.

Au-dessous de 800°, il n'a pas été possible d'enflammer le magnésium compact dans l'oxyde de carbone; le métal noircit progressivement, et s'affaisse légèrement sur lui-même. Refroidi au sein du courant gazeux, et plongé dans l'eau, il ne dégage aucune bulle; attaqué par l'acide chlorhydrique dilué, il devient brillant et laisse un résidu noir très peu abondant, qui surnage le liquide. La très faible importance du dépôt montre qu'il ne catalyse pas la décomposition de l'oxyde de carbone et qu'il provient directement de l'action sur le gaz du magnésium. Il est vraisemblablement formé d'un mélange intime de carbone et de magnésie. Nous verrons plus loin (page 85) quelle protection il peut donner selon une extension de la théorie de Pilling et Bedworth.

Action de l'anhydride carbonique

On le produisait par évaporation de la glace carbonique; pour s'assurer qu'il ne renfermait pas de produits réducteurs,

il était envoyé après passage dans le tube à réaction vide sur de l'anhydride iodique légèrement chauffé; celui-ci ne subissait pas de modifications. Ce gaz était très sec.

Dans plusieurs cas, nous avons pu conserver le magnésium au-dessus de 700° pendant quelques minutes et sans autre modification qu'un noircissement superficiel et un dégagement d'oxyde de carbone. Il suffit de peu de chose pour détruire cette propriété : en chauffant prématurément avant que l'appareil soit suffisamment purgé, ou bien en faisant barboter le gaz dans l'eau, à la température du laboratoire (18°) on constate une réaction semblable à celle qui se passerait dans l'air. Ces observations sont en parfait accord avec celles d'Elchardus (15). Si l'on dépasse 700° dans le gaz pur et sec, la surface passe au gris de plus en plus clair, uniformément, ou se plisse en formant des alvéoles dont les bords blanchissent. Dans tous les cas, il se dégage de l'oxyde de carbone dès l'apparition des phénomènes préliminaires, et avant qu'aucune portion de métal ne paraisse portée à une température supérieure à celle de l'ensemble. En continuant le chauffage ou en élevant la température, la surface blanchit progressivement, la température s'en élève, et l'inflammation vive a lieu; les protubérances formées dans cette phase de la réaction sont identiques d'aspect à celles que donne l'air.

Action des mélanges

Si l'on considère la disposition probable des éléments réagissant, on peut admettre que le magnésium liquide soit recouvert d'une couche de magnésie mélangée de carbone, dans laquelle diffusent d'une part le métal gazeux, et d'autre part la phase gazeuse principale. Le gaz progressant dans cette couche vers le magnésium s'enrichira progressivement en oxyde de carbone et il est possible que, pour une certaine richesse en ce dernier gaz, il arrive au voisinage immédiat du métal sans qu'il subsiste d'anhydride carbonique.

Nous avons opéré dans l'appareil schématisé sur la figure 28. Le gazogène était rempli au début d'anhydride carbonique (10 litres environ); celui-ci était progressivement déplacé par l'oxyde de carbone jusqu'à ce qu'il n'y eut plus rien d'absorbable par la potasse dans le gaz sortant. Pour chaque essai, le robinet à trois voies permettait d'envoyer une quantité de gaz carbonique, déterminée au moyen du manomètre, dans le flacon. Le mélange gazeux était abandonné à lui-même 24 heures au moins, pour lui assurer une bonne diffusion. L'oxyde de carbone était introduit, pour plus de sûreté, par le robinet du bas, et les additions successives de gaz carbonique se faisaient par celui du haut.

L'ensemble : tube à réaction, manomètre, canalisations, de 200 cm³ environ de capacité totale était purgé en alternant le vide et le remplissage. Par déplacement à l'huile de vaseline, on établissait le courant gazeux d'environ 2 litres à l'heure. Le

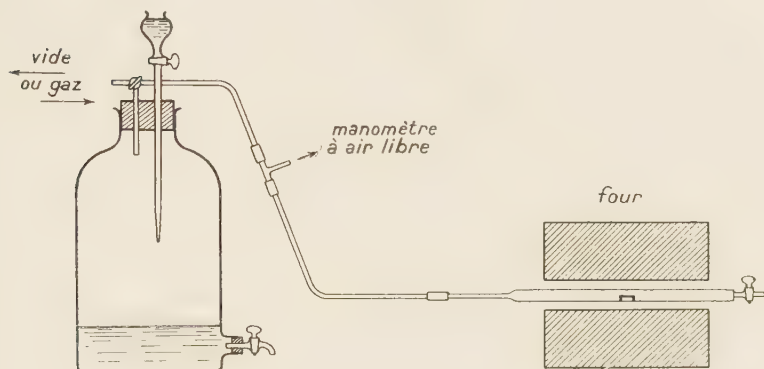


FIG. 28.

Appareil pour l'action des mélanges de CO et de CO² sur le magnésium.

chauffage était alors assuré par le four de la figure 1 pour l'observation directe, et par un long four à tube, pour l'observation à température constante. Après l'opération, on déplaçait du gaz dans la burette de Bunte, et l'anhydride était dosé par absorption à la potasse. Nous avons reporté (fig. 29) pour faciliter la comparaison, les compositions gazeuses et les températures correspondant aux expériences sur le diagramme classique d'équilibre C-CO-CO². Les croix représentent un séjour d'une demi-heure, et les traits pleins un traitement par élévation de température progressive, en 10 minutes environ.

1 représente l'oxyde de carbone pur. Pas de protubérance.

2, 3, 4, 5, 6, protubérances et noircissements du métal sans inflammation.

7, 8, 9, ni protubérance ni inflammation.

10, quelques faibles boursouflures, mais sans inflammation.

11, 12, 13, 14, la combustion vive n'a pas lieu, mais les protubérances sont très oxydées et contiennent très peu de métal.

15, représente CO² pur; l'inflammation survient au bout d'un temps variable, d'une à vingt minutes.

16, représente CO^2 contenant des traces d'air; l'inflammation est rapide, au voisinage du point de fusion. Les expériences que nous venons de décrire étaient menées dans un four à

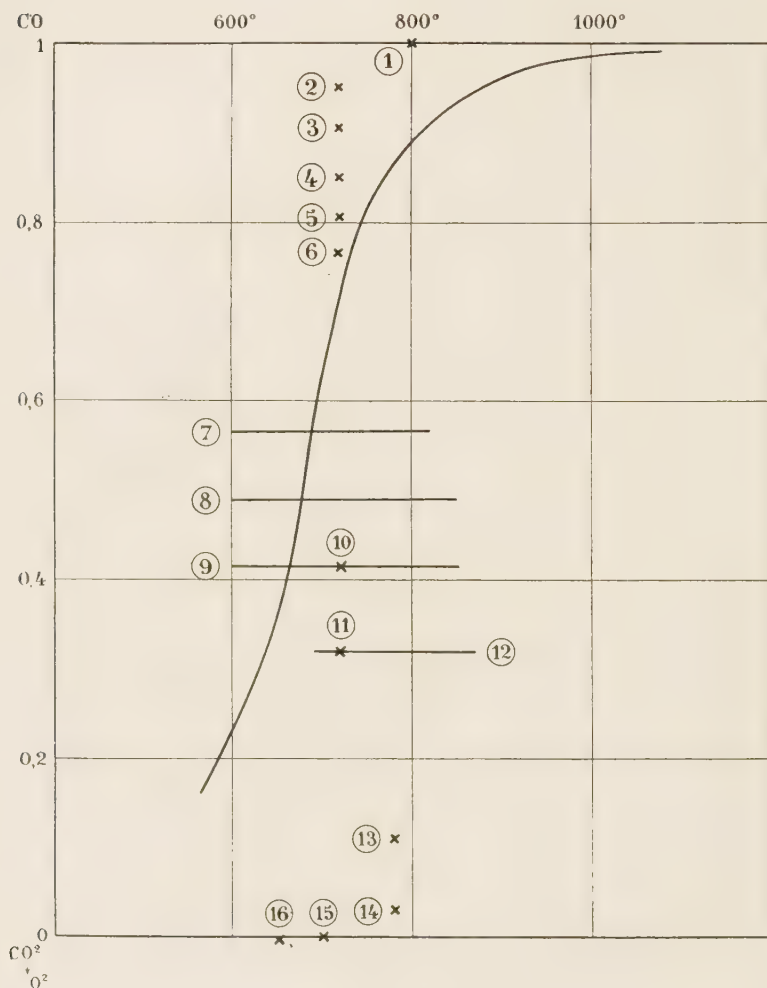


FIG. 29.

Résumé des expériences sur l'action des mélanges de CO et CO^2 sur le magnésium.

tube entièrement clos, réglé à la main. L'observation continuelle nécessitée par le réglage permettait de connaître le moment de l'inflammation, par la brusque élévation de température qu'elle provoquait.

La non-inflammation dans la région du diagramme où le carbone est instable montre que la traversée de la région externe de la couche superficielle suffit déjà à modifier effectivement les concentrations. Quant aux protubérances, il est possible que la différence des vitesses de diffusion puisse donner lieu à des variations locales de concentration des gaz, provoquant des variations de tension superficielle.



Action de l'eau

L'action de l'eau peut être envisagée sous deux aspects différents; elle sera considérée, soit comme constituant accessoire de l'atmosphère oxydante, soit comme milieu oxydant. On sait que l'eau réagit violemment sur le magnésium, avec un grand dégagement de chaleur, lorsque les deux corps sont mis en présence avec une grande surface de contact. Un fil de magnésium allumé brûle dans la vapeur d'eau (Kessler, 34).

Action des traces d'eau

A propos du gaz carbonique, nous avons montré comment l'eau peut réagir en oxydant, et faire cesser un état de passivité. On peut se demander s'il n'existerait pas, pour le magnésium, une passivité analogue à celle que Holt et Sims (31) ont mis en évidence pour l'oxygène bien sec, avec le sodium et le potassium. Il s'agit toutefois de températures auxquelles l'hydrate alcalin est encore stable, tandis qu'à 600°, la magnésie hydratée a cessé de l'être depuis longtemps. Si l'on tient compte cependant du rôle prépondérant des réactions entre gaz, il est plus commode d'imaginer des intermédiaires avec le système $\text{Mg-O-H}_2\text{O}$, qu'avec le seul système Mg-O_2 .

Il serait illusoire de vouloir oxyder en l'absence totale d'eau un métal contenant de l'hydrogène occlus. Nous avons tenté le dégazage très approximatif du magnésium, en chauffant trois heures durant à 550° et sous 2 mm. de mercure. Il fallait éviter à tout prix de former du métal sublimé pulvérulent, dont la facile inflammation eût faussé le résultat. Les trois échantillons de métal de 0 gr. 4 environ chacun étaient renfermés dans des tubes en verre Pyrex de 15 cm. de long, munis d'un tampon de coton de verre à 6 ou 7 cm. du haut. Après le chauffage dans le vide, on ajoutait dans chaque tube un centimètre d'anhydride phosphorique, un nouveau tampon de coton, puis l'on effilait et scellait l'extrémité. Au bout de six semaines, la pointe était brisée et le côté renfermant le magnésium chauffé rapidement sur un bec Meker. Dans les trois essais, le magnésium s'est enflammé comme dans l'air humide, bien qu'un peu moins vite, et avec de moins nombreuses protubérances. Nous n'accordons à ces résultats aucune portée théorique; ils montrent cependant qu'il ne faut pas attendre la passivité du magnésium de son séjour et de son chauffage dans une atmosphère sommai-

rement séchée. Si la présence d'eau était indispensable, il suffirait d'une quantité bien minime, extrêmement difficile à éliminer.

Action de l'eau comme milieu comburant

Tous les expérimentateurs sont d'accord pour déclarer que le magnésium réagit énergiquement sur l'eau au rouge. Aucun ne décrit l'aspect extérieur de la réaction, ni du produit final. Nous avons étudié cette action dans le four de la figure 1, en faisant monter lentement la température au voisinage du point de fusion du métal.

Nous avons d'abord essayé l'action de la vapeur d'eau diluée, en faisant barboter de l'hydrogène dans l'eau à 18°. Le métal se comporte comme dans l'air : les limites cristallines apparaissent, on voit parfois des teintes d'interférence, les protubérances apparaissent et la combustion a lieu. Elle n'est pas observable car le tube s'opacifie tant par la magnésie que par le magnésium volatilisé qui ne réagit pas; la présence de ce dernier prouve que l'oxydation n'empêche pas la volatilisation.

Pour faire agir la vapeur d'eau concentrée, privée ou non de ses gaz, nous utilisons l'appareil de la figure 31. Toute la portion chauffée était en verre Pyrex soudé; pour éviter la condensation, un fil de nichrome de 2/10^e de millimètre chauffait électriquement la région comprise entre le col du ballon et la partie chaude du four.

Pour la vapeur privée de ces gaz, on n'utilisait pas la partie supérieure de l'appareil. Le four étant chauffé à 200°, ainsi que le fil de chauffage du tube, on fermait l'extrémité libre du tube à réaction et le col du ballon était purgé en quelques minutes d'ébullition; on le bouchait et faisait passer la vapeur d'eau pour chasser les gaz du reste de l'appareil. Le four était chauffé alors avec un courant capable de l'amener à 700° en 10 minutes. Dès 400 à 500°, le magnésium ternit fortement; la réaction a lieu entre 600 et 650°. Même lorsque le courant gazeux est très modéré, elle est extrêmement vive et très courte. Dans deux occasions, nous avons eu le temps d'en observer la première phase : le métal se rassemble en un globe, sur lequel on voit de grandes plaques d'éclat métallique très brillantes. Cet aspect ne dure qu'une fraction de seconde : les plaques d'oxyde se dressent comme chassées par un violent dégagement gazeux, et une fumée blanche les enveloppe de dépôts à formes arrondies. Sur le produit final, on constate la fusion de la magnésie en certains endroits; seul l'oxygène pur donne un résultat semblable. Si l'on purge à 500° au lieu de 200°, le

métal attaqué plus profondément par l'eau, donne une couche d'oxyde plus résistante, et celle-ci au moment de la fusion conserve sa forme en se craquelant un peu; elle gonfle et se déforme légèrement, en devenant incandescente, et finalement tout le magnésium a été transformé en une masse friable, sans aucun aspect de protubérance. Il semble que l'on assiste à une oxydation du type « discontinu » (voir page 2), particulièrement caractéristique. Il n'y a pas de fusion de la magnésie.

On peut introduire en très faible quantité les gaz de l'air dissous dans l'eau, pour chercher s'ils possèdent une action spécifique. En opérant comme précédemment, on pouvait au moyen du tube à brome, privé du robinet à trois voies et des appareils annexes, faire tomber goutte à goutte l'eau aérée dans l'eau bouillante; la pièce intermédiaire entre le ballon et le tube à brome empêchait le chauffage prématuré de l'eau chargée de gaz. Avec l'appareil complet, on peut faire agir l'eau bouillie dans le vide, et saturée à froid d'oxygène. La présence des gaz de l'air ralentit parfois la réaction, en faisant apparaître des boursoflures qui rappellent par leur forme générale les protubérances formées dans l'oxydation à l'air; l'addition d'oxygène seulement ne modifie pas sensiblement l'action de la vapeur d'eau.

En résumé, la vapeur d'eau pure réagit violemment avec le magnésium, mais sans former de protubérances, à moins qu'elle soit très diluée. La présence d'un peu d'azote en détermine peut-être la formation. Cependant nous ne considérons pas ces expériences comme apportant un argument sérieux à l'appui de l'hypothèse d'une dualité d'action chimique modifiant localement les tensions superficielles.

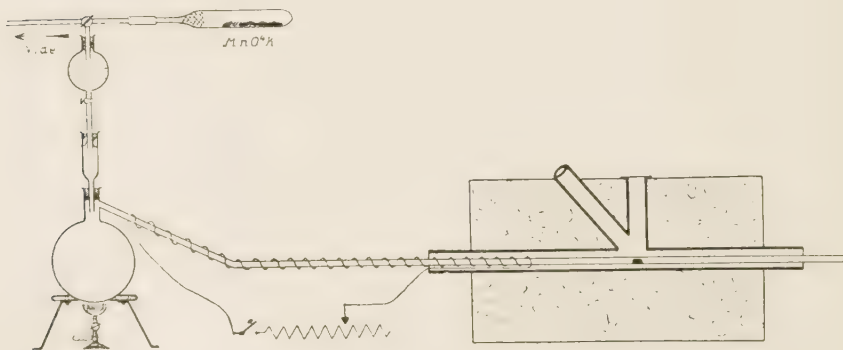


FIG. 30.

Appareil pour l'action de l'eau sur le magnésium.

Examen chimique des protuberances — produites par l'action de l'air —



Dans la pratique, les incidents de fusion se traduisent par la transformation du métal en une scorie globuleuse noirâtre. L'oxydation ne progresse pas plus avant, si l'on applique à temps la fleur de soufre ou le fluorure d'ammonium. Sur le mode d'action de ces corps, d'emploi courant en pratique industrielle, nous reviendrons plus loin (page 81). Cette scorie contient du nitrure dans ses parties profondes; à l'air humide elle exhale une odeur où se mêlent l'ammoniaque, et des hydrures métalloïdiques donnant l'impression de l'acétylène impur. C'est pourquoi de nombreux techniciens soutiennent qu'elle est formée d'un mélange de nitrure et de carbure.

La présence du nitrure est certaine dans les masses oxydées un peu importantes (100 gr. et au-dessus). Nous n'avons pas observé de dégagement perceptible d'acétylène.

Nos observations ont porté de préférence sur de petites protubérances, de quelques millimètres seulement, qui n'étaient donc pas mélangées au produit de fin de réaction. Nous en avons arrêté l'évolution par simple refroidissement. Traitées par l'eau, elles ne dégagent pas d'ammoniaque, ni d'acétylène. Nous n'avons pu prélever en quantité appréciable la couche noire superficielle, à cause de son épaisseur infime. Elle se dissolvait dans l'acide chlorhydrique décinormal sans laisser de résidu, et sans dégager d'acétylène.

Ces protubérances renfermaient une très forte proportion de magnésium métallique mêlé à de la magnésie. Pour vérifier s'il n'existait pas un sous-oxyde, nous avons examiné les spectres de rayons X des protubérances pulvérisées grossièrement. On retrouve exclusivement les raies correspondant à la magnésie pulvérisée et au magnésium en poudre. Nous avons déterminé la proportion de magnésium en dissolvant dans l'acide chlorhydrique, sur la cuve à mercure, et en mesurant le volume d'hydrogène dégagé. La teneur trouvée variait de 50 à 85 % de métal inaltéré, suivant les échantillons.

En se reportant aux séries d'expériences que nous venons de décrire, on voit que la présence d'oxygène libre ou combiné est indispensable, et que ce gaz, ne contenant que des traces de gaz étrangers, donne une oxydation du même type et des produits du même aspect que ceux que l'on pourrait obtenir

dans l'air. Il est donc très probable, au moins quantitativement, que les protubérances puissent n'être constituées que de métal et d'oxyde; la couleur noire serait due à la dispersion très fine du métal dans l'oxyde superficiel. Nos expériences sur l'amalgame de magnésium montrent analytiquement cette possibilité (page 67).

Toutefois, des phénomènes dont l'effet quantitatif est très réduit, comme par exemple la nitruration, peuvent jouer un rôle important dans la répartition locale des forces superficielles, sans que l'analyse chimique puisse en retrouver la trace.



CHAPITRE III

Combustion de l'aluminium

On sait depuis longtemps que l'aluminium divisé peut brûler à l'air. Matignon (39) indique la nécessité d'employer le chalumeau oxhydrique, pour obtenir la combustion vive d'un lingot d'aluminium; il n'ajoute pas d'ailleurs que la flamme persistait lorsqu'on cessait de chauffer, soit en d'autres termes si la combustion s'entretenait d'elle-même. *A priori* rien n'est moins certain : l'alumine n'est pas meilleure conductrice de la chaleur que la magnésie, mais l'aluminium est beaucoup moins volatil que le magnésium; il bout 1.100° environ plus haut (3), et une extrapolation de la théorie de Pilling et Bedworth donnait 1.800° pour la température à laquelle l'oxyde cessait d'être protecteur (10) et page 86).

Nous avons tout d'abord étudié le comportement de l'aluminium entre 600 et 800° vis-à-vis de l'air. Evans (51) a démontré l'existence d'une pellicule qu'il dit invisible, formée à température ordinaire; elle correspond vraisemblablement à celle que l'on voit à la figure 10 pour le magnésium. A une température plus élevée (600°), Pilling et Bedworth (44) constatent l'existence de deux stades distincts d'oxydation : un stade « formatif », de 60 à 80 heures au cours duquel une couche d'oxyde recouvre la surface, en suivant la loi du carré des temps; puis un stade de passivité, où l'oxydation est insensible, et n'atteint pas le dixième de milligramme en 300 heures. Par analogie avec ce que nous avons observé, dans l'action simultanée de l'oxygène et des halogènes (page 95), nous supposons qu'il se forme sur le métal solide une couche différenciée, analogue à celle qui se produit sur le métal liquide, et qui ne permet plus d'oxydation appréciable sitôt qu'elle présente un écran continu. Nous n'avons pu reprendre ces expériences au-dessus du point de fusion, à cause du comportement très spécial de l'aluminium à l'état liquide sous de faibles épaisseurs. Seligman et Williams (52) ont remarqué le rassemblement du métal en perles isolées dans la couche d'oxyde, lorsqu'on chauffe une feuille

mince d'aluminium à 800° dans un moufle. Nous avons très bien vérifié cette particularité dès 700°, sur une feuille très fine de 0,05 mm. d'épaisseur. En chauffant sous le microscope un petit fragment plus épais ($0,5 \times 0,2 \times 1$ mm.), incliné d'au moins 45° sur le plan horizontal, on voit toujours après la fusion le métal couler progressivement vers le bas et s'y rassembler en une gouttelette. Il laisse une gaine transparente, insoluble dans les acides froids, biréfringente, mais sans directions d'extinction locales définies, ce qui permet de supposer la présence de nombreux cristaux, superposés, et répartis dans toutes les directions. On voit qu'il est bien difficile dans ces conditions de définir une surface constante, lorsqu'on oxyde l'aluminium au-dessus de son point de fusion. Kohn-Abrest (36), que Pilling et Bedworth ne citent pas, a trouvé entre 600 et 620° un maximum très net de fixation de l'air sur l'aluminium en poudre, chauffé 10 minutes en tube ouvert. Il a bien entendu vérifié que l'azote n'est pas sensiblement absorbé. Il est fort possible que la pellicule passivante se forme plus vite, lorsqu'on approche du point de fusion.

Pionchon (45), soumettant l'aluminium à l'action du chalumeau oxyhydrique, obtient une matière d'aspect gris noirâtre, où la proportion d'aluminium est supérieure à celle que renfermerait l'alumine. Il lui donne par analyse la formule Al^6O^7 , soit Al^2O , 2 Al^2O^3 . Ce serait « soit un mélange, soit une combinaison ». Il s'agit probablement d'un mélange intime de métal et d'oxyde, semblable à celui que donne le magnésium.

Après de nombreux déboires, nous avons pu réaliser la combustion de l'aluminium, s'entretenant hors de la flamme. La matière première utilisée était l'aluminium ordinaire laminé, contenant un peu de silicium, très peu de fer et de cuivre, de 0,2 mm. d'épaisseur. L'aluminium très pur se montrait trop bon conducteur, la feuille trop épaisse s'enflammait mal, et la feuille trop mince ne résistait pas au vent du chalumeau.

Une bandelette de 3 à 5 millimètres de largeur, chauffée dans la flamme de l'oxygène et du gaz d'éclairage, brûlait assez bien; en la retirant dès le commencement de la combustion, il était possible de remarquer un point incandescent, restant quelques secondes au blanc éblouissant, en dégageant un mince filet de fumée. Après refroidissement, il restait un granule blanc, friable, sans aucune inclusion métallique, très différent de ceux que l'on obtient dans la combustion incomplète du magnésium. Pour conserver l'état de division de la matière, représenté par l'épaisseur de la bandelette, tout en augmentant la surface, nous avons pris une bande de 20 à 30 milli-

mètres de large, repliée cinq à huit fois sur elle-même. En l'introduisant dans la flamme du chalumeau, il se formait un globule qui, le plus souvent, se détachait spontanément. Lorsqu'on pouvait le retirer à temps, on remarquait à son extrémité inférieure plusieurs excroissances incandescentes, pouvant atteindre jusqu'à 2 millimètres de diamètre, dégageant une fumée blanche. Elles bourgeonnaient en émettant des prolongements de plus en plus petits et finalement s'éteignaient. Le phénomène pouvait durer hors la flamme de quelques secondes à une demi-minute. La figure 31 montre la combustion et la figure 32 le produit final, dont l'aspect est le même à froid qu'à chaud. La fumée blanche, recueillie sur un verre de montre, est identifiée

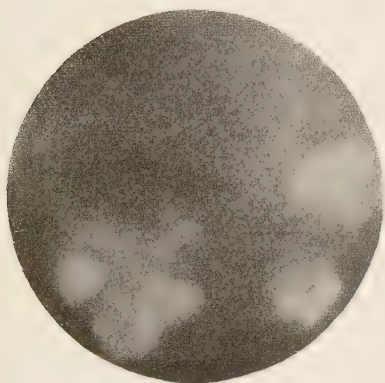


FIG. 31.

Combustion de l'aluminium (×7).

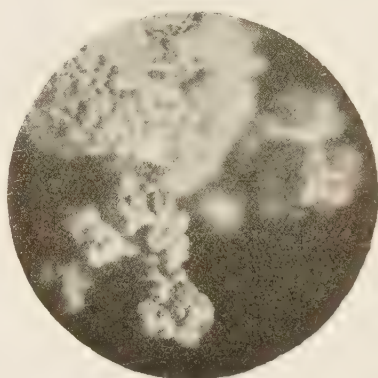


FIG. 32.

Produits de combustion de l'aluminium (×8).

à l'alumine. En écrasant le globule, on constate qu'il est formé d'alumine dont certaines zones mélangées d'aluminium sont grisâtres, et qu'il renferme quelques granules de métal intact. L'allure du phénomène est hors de proportion avec la très faible quantité de silicium contenu dans la matière première utilisée; on ne peut assimiler cette expérience à celle de Sainte-Claire Deville, qui chauffait l'aluminium au chalumeau avec du verre pulvérisé, pour en obtenir la combustion (50). Signalons tout de suite que nous n'avons pu faire brûler l'aluminium compact hors la flamme, même en amorçant avec le magnésium (voir plus loin, page 64). Nous verrons (page 86) que ce phénomène s'accorde parfaitement avec les considérations théoriques sur l'inflammation des métaux volatils. L'extinction spontanée, et la pauvreté du granule en métal, montrent que l'entretien de

la surface réagissante en aluminium liquide exige une forte température de la portion intermédiaire; au-dessous de cette température, le métal se rétracte, interrompant la communication. Ceci peut être attribué au fait que le métal ne « mouille » son oxyde qu'au-dessus d'une certaine température, ou bien qu'il doit avoir une tension superficielle inférieure à une certaine valeur, pour que la protubérance reste en équilibre avec le métal. La zone extérieure n'a pas d'influence prépondérante, car le phénomène ne dure en moyenne pas plus longtemps dans une atmosphère d'oxygène.



Combustion du zinc



Le métal était chauffé (60 gr. en moyenne par opération) dans un four à résistance dont la température montait de 5 à 6° par minute; de temps en temps, la surface du liquide était nettoyée au moyen d'une baguette de terre réfractaire.

Dès 600°, l'agitation peut produire une flamme à la surface, flamme qui cesse avec cette agitation, tant que l'on n'a pas atteint 800°. A partir de cette température, on voit dans le four un léger brouillard permanent : c'est l'oxyde de zinc, provenant de la vapeur métallique émise au travers de la couche d'oxyde. Dans certaines expériences, une surface bien propre, laissée en repos après 800°, peut rester brillante par endroits jusqu'à 900° et l'inflammation survient brusquement. En général, à partir de $830 \pm 10^\circ$, la surface devient brusquement incandescente par agitation, et à partir de 860° on voit, très irrégulièrement, des flocons blancs très légers se détacher de la surface; ils sont l'indice d'un dégagement de vapeur plus fort ou d'un affaiblissement local de la couche d'oxyde.

La combustion du zinc ne s'entretient pas d'elle-même à l'air libre et s'arrête vite si l'on retire le creuset du four. La surface métallique résultante ne retient pas d'oxyde en quantité appréciable, et ne présente que les irrégularités communes à toutes les surfaces métalliques solidifiées. Le métal liquide est totalement indépendant de l'oxyde qui flotte à la surface. L'observation microscopique n'a donné aucune indication supplémentaire. On voit qu'il n'est pas possible d'imaginer une analogie entre les phénomènes d'oxydation du zinc pur, et ceux qui sont particuliers au magnésium.



Essais d'amorçage par le magnésium — des réactions d'oxydation —

— — — ⊙ — — —

L'oxyde poreux produit dans la combustion du magnésium modifie d'une façon très importante les échanges thermiques : comme nous l'avons vu, il permet un afflux régulier et suffisant du métal vers le lieu de la réaction, et empêche que la chaleur dégagée par l'oxydation se répartisse régulièrement dans toute la masse. Si les phénomènes particuliers au magnésium se bornent à cette modification du bilan thermique, on peut penser qu'un fragment de magnésium, projeté sur la surface d'un métal fondu entièrement miscible au magnésium, s'imprégnera de ce métal à mesure que le magnésium s'évaporerait; si ce métal est à la fois combustible et volatil, il brûlera jusqu'à épuisement. Nous avons choisi comme sujet d'expérience le zinc, qui brûle très facilement dès que sa tension de vapeur est suffisamment forte, et qui est entièrement miscible au magnésium. 60 gr. de zinc étaient fondus dans un creuset de porcelaine; la température en était mesurée au moment de l'essai. Celui-ci consistait à projeter un petit copeau de magnésium d'au plus 5 milligrammes sur la surface bien propre; il était détruit à chaque fois et l'expérience, même répétée, ne pouvait pas affecter sensiblement la composition. Entre 650 et 800°, le magnésium fond instantanément, et se développe en une excroissance globuleuse plissée. Celle-ci passe au rouge vif, puis au blanc, avec production de fumée; la réaction s'arrête d'elle-même au bout d'une dizaine de secondes, et le champignon d'oxyde retiré est imprégné de zinc. On voit que la nature de la surface externe rentre en ligne de compte, et que la présence du magnésium semble y être nécessaire. Si l'on essaie de faire la même expérience à une température plus forte, les résultats sont encore négatifs. Au-dessus de 800°, le magnésium s'enflamme instantanément, sans laisser de formation complexe; il ne reste qu'une petite masse d'oxyde, de volume et de forme voisins de ceux du métal initial; si on l'approche d'une vingtaine de degrés, la température normale d'inflammation, le zinc s'enflamme mais s'éteint presque aussitôt : le magnésium n'a eu qu'un effet thermique purement local. Si vers 850° on ajoute, non plus le magnésium, mais les protubérances complexes imbibées de zinc, obtenues vers 700°, on voit le métal s'enflammer et brûler par l'intermédiaire de celles-ci. Mais la réaction s'arrête bientôt, car l'oxyde

de zinc formé empâte les protubérances dans un dépôt très léger, que n'imbibe pas le zinc; la zone de réaction s'éloigne rapidement de la surface libre du métal.

Des essais d'amorçage sur un alliage de 75 parties d'aluminium avec 25 parties de zinc, émettant des flammes vers 1.050° seulement, n'ont rien donné de plus que ceux relatifs au zinc.

Nous avons tenté également d'amorcer par le magnésium l'aluminium chauffé au chalumeau oxyhydrique. Nous n'avons eu aucun résultat intéressant, et les projections très vives de métal fondu nous ont détourné de poursuivre ces expériences.

On voit donc que les protubérances agissent, non seulement par l'influence de l'oxyde sur l'échauffement de la surface libre réagissante, mais aussi par l'aptitude de cette surface à se modifier, et à traverser l'écran d'oxyde que la réaction interpose continuellement entre elle et la zone gazeuse de réaction.



- Influence des additions de - magnésium à d'autres métaux

On vient de voir que l'activité des protubérances d'oxydation est conditionnée par la nature de la surface du métal liquide. Nous avons recherché dans quelles proportions, et à partir de quelles températures, le magnésium pouvait changer le mode habituel d'oxydation des métaux liquides.

Influence du zinc

Il suffit de faibles quantités de magnésium, par exemple 0,5 %, pour conférer une tension superficielle très élevée à la surface oxydée. Pour cette même teneur, on voit apparaître au rouge, sur la surface fondue, de légères protubérances semblables à celles que le magnésium donne dans l'hydrogène; elles ne donnent lieu à aucun échauffement local et ne se ramifient pas. L'alliage compact ne s'enflamme pas à 850°. Pour une teneur de 1 %, il apparaît au rouge sombre quelques protubérances, qui prolifèrent légèrement. Vers 650°, l'alliage peut s'enflammer brusquement en surface.

Lorsque la teneur en magnésium dépasse 5 %, la surface se plisse brusquement vers 500 à 600° et même dès la fusion si elle dépasse 25 %. Cette surface s'échauffe rapidement et il s'y développe des excroissances qui atteignent rapidement le rouge blanc; l'oxyde formé a bientôt fait de les empâter comme on voit sur la figure 33, et ralentit considérablement l'oxydation.



FIG. 33.

*Produits de combustion du zinc
contenant 0,5 % de Mg. (× 7).*

Nous avons essayé d'appliquer aux alliages riches en zinc l'artifice qui nous a permis d'enflammer l'aluminium (page 60). Une petite quantité, 0,5 g. par exemple, est fondue au chalumeau sur une plaque métallique bien plane, et aplatie brusquement par une autre plaque. On découpe dans la couche mince solidifiée une feuille qu'on roule sur elle-même. L'alliage à 0,5 % de magnésium brûle ainsi hors la flamme en produisant de fines protubérances avant de s'éteindre par empatement (fig. 33). Les alliages plus riches brûlent avec des projections brutales.

Influence sur l'aluminium

Il est beaucoup moins sensible que le zinc : il faut qu'il contienne 5 % au moins de magnésium pour présenter au rouge sombre quelques accidents superficiels, et 10 % pour s'enflammer spontanément dans l'air vers 700°. Quand la teneur en magnésium est inférieure à 60 %, l'oxydation peut être relativement lente et les alliages chauffés très progressivement peuvent être refondus à l'air sans protection. En maintenant un alliage à 25 % de magnésium pendant un quart d'heure au contact de l'air au rouge sombre, la surface s'est très lentement boursoufflée et plissée, sans échauffement notable; au bout d'une demi-heure, le métal occupait plus de 5 fois son volume primitif; il était entièrement transformé en une masse grumeleuse très complexe. Son poids n'avait augmenté que de 3,6 %. La figure 34 montre l'aspect superficiel, et la figure 35 la coupe

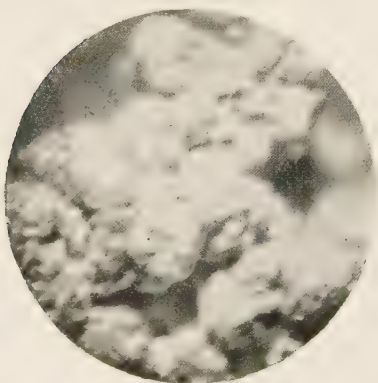


FIG. 34.
Surface.

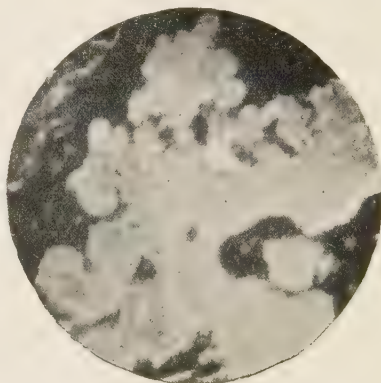


FIG. 35.
Coupe.

Oxydation superficielle d'un alliage Al75-Mg25 ($\times 20$).

d'un fragment. En suivant l'évolution, on peut distinguer facilement les surfaces de formation récentes, très brillantes, des

surfaces plus anciennes, qui sont d'autant plus ternies qu'elles sont formées depuis plus longtemps. On voit très bien les globules augmenter de volume, d'une façon très régulière autour des portions formées d'abord, et parfois même faire saillie en bourrelets autour d'elles. C'est la déformation locale de ces bourrelets qui engendre de nouveaux globules, qui suivent le sort de leurs prédécesseurs (11).

On voit en résumé que l'addition de magnésium à d'autres métaux tels que l'aluminium ou le zinc, leur donne la propriété de s'oxyder en formant des surfaces plissées globuleuses, par l'effet de la tension superficielle variable d'une région à une autre. L'examen des produits d'oxydation aux rayons X par la méthode des spectres de poudres n'a pas donné d'autres raies que celles des oxydes et des métaux; jusqu'ici aucun indice ne permet de supposer qu'il se formerait des spinelles ou un zincate. Toutefois il est intéressant de remarquer, dans le cas des alliages magnésium-aluminium riches en magnésium fortement oxydés, que les raies prédominantes sont celles de la magnésie et de l'aluminium. Cette particularité, qui semble indiquer une distillation, vient à l'appui de l'hypothèse d'une combustion par l'intermédiaire de la vapeur métallique.

Influence du magnésium sur le mercure

Pour étudier plus commodément le phénomène, à une température moins élevée, nous avons essayé d'utiliser le mercure. Malheureusement, lorsque la teneur en magnésium devient notable, ces métaux ne sont plus entièrement miscibles sous la pression atmosphérique. Toutefois, nous avons observé quelques phénomènes intéressants. Le magnésium agit à très faible dose, de moins de 1/1000^e.

En dissolvant un décigramme de magnésium distillé fibreux dans 200 grammes de mercure distillé, en atmosphère d'hydrogène, on voit le métal devenir visqueux; il noircit, quand on l'expose à l'air et décompose l'eau; même à l'ébullition, il ne réagit ni sur l'oxygène ni sur l'azote, ni sur l'air secs. Mais en posant à la surface une goutte d'eau, même en atmosphère d'hydrogène, on voit se produire un noircissement intense de toute la surface, même si la goutte ne s'étale pas; en agitant, on obtient une poudre noire fort abondante, qui flotte à la surface du liquide. Cette poudre est composée de particules extrêmement fines, non résolubles au microscope; elle ne donne aux rayons X qu'un voile continu au lieu d'un spectre de poudre. Si on la chauffe dans le vide, le mercure distille et laisse un

résidu blanc en poudre impalpable que l'on peut identifier comme étant de la magnésie. Si l'on traite la poudre par un acide dilué, il se produit un faible dégagement gazeux, et le mercure forme une suspension dont une partie est très stable. Il semble que la portion restant en suspension est formée par les globules pour lesquels le poids du métal équilibre la force ascensionnelle de l'hydrogène occlus à la surface. Etant donné la faible quantité de réactifs à mettre en œuvre et la récupération facile du mercure qui n'a pas été mis en suspension, il serait peut-être possible d'appliquer ces propriétés à la mise en émulsion du mercure en solution neutre. Cette expérience montre très bien que la magnésie et un métal peuvent donner un produit noir ne contenant pas de carbone.

Nous n'avons pu obtenir de modifications superficielles semblables à celles que donnent les autres alliages du magnésium qu'en remplissant une fiole conique au tiers d'une quarantaine de grammes de magnésium pur en petits morceaux, et en ajoutant 100 grammes de mercure; en portant ce dernier à l'ébullition, on voyait se former des boursofflures et des protubérances caractéristiques en certains points de la surface, sans qu'il se produisît d'inflammation. Les alliages avec des métaux peu volatils et peu oxydables comme le cuivre ou le nickel sont inflammables plus ou moins vivement à partir de leur fusion; ils se comportent extérieurement comme les alliages d'aluminium avec un noircissement très marqué, qu'il faut attribuer au métal étranger non oxydé.

Quelques expériences relatives aux alliages de calcium (11) nous ont montré que ce métal pouvait présenter, à l'état d'alliage, des phénomènes analogues. Mais nous n'avons pas opéré avec un métal exempt de magnésium; nous croyons devoir attendre de l'avoir fait pour confirmer ces résultats.



CHAPITRE IV

Oxydation de l'aluminium en présence des halogènes

Si l'on essaie d'étendre la théorie de Pilling et de Bedworth au cas d'un mélange gazeux, dont l'un des constituants donne un produit fixe et l'autre un produit volatil, par action sur le métal, on peut concevoir un abaissement progressif du rapport du volume des produits d'altération au volume de métal disparu. C'est pourquoi nous avons essayé si l'action du mélange gazeux contenant de l'oxygène et un halogène pouvait donner avec l'aluminium un revêtement non protecteur. On sait déjà qu'il réagit très vivement dans l'oxygène renfermant une forte proportion de chlore; nous avons essayé de discerner le mécanisme de la réaction dans les conditions où la température ne s'élevait pas assez pour que l'accroissement de la tension de vapeur du métal pût être mis en cause. Nous avons constaté d'ailleurs que la réaction était généralement très différente d'une simple oxydation « discontinue ».

Oxydation du bromure et du chlorure d'aluminium

Hautefeuille et Perrey (27) ont obtenu, en faisant réagir l'oxygène et le chlorure d'aluminium sur l'aluminium, des corps de composition variable, rapidement solubles dans les acides dilués, qu'ils ont considérés comme des oxychlorures. Nous n'avons pu reproduire ces expériences, et les nôtres n'ont jamais donné que des matières peu riches en chlore et dont une très faible quantité était soluble dans les acides, même concentrés. Dans la plupart des essais nous avons arrêté rapidement l'ex-

périence en retirant le four, et en arrêtant aussitôt le courant gazeux. L'existence des composés intermédiaires est néanmoins très probable : la plus simple des réactions totales $2 \text{AlX}^6 + 3 \text{O}^2$ est d'ordre fort élevé; comme la décomposition des halogénures par l'oxygène est rapide, il est plus conforme aux théories cinétiques d'admettre un étagement, tel que $\text{Al}^3\text{X}^6 + \text{O}^2 \rightarrow \text{Al}^3\text{O}^2\text{X}^2$ ou bien 2AlOX (on connaît bien FeOCl) et $\text{Al}^3\text{O}^2\text{X}^2 + \text{O}^2 \rightarrow \text{Al}^3\text{O}^3 + \text{X}^2 + \text{O}$; nous indiquons ces réactions à titre d'exemple et non d'hypothèse. En tout cas, nous n'avons pas mis en évidence d'oxyhalogénure défini; une interprétation, selon les théories actuelles des résultats expérimentaux énoncés dans ce mémoire seraient plutôt en faveur d'un mélange jusqu'à plus ample informé. Il se base sur le bilan de la réaction pour affirmer que l'oxygène ne décompose pas le chlorure d'aluminium; cependant, dans nos essais « à blanc » nous avons constaté que l'oxygène, chargé de vapeurs de chlorure d'aluminium et passant dans un tube chauffé entre 600 et 800°, prenait une forte odeur de chlore, et déposait sur le tube de fines paillettes hexagonales non volatiles, de quelques dixièmes de millimètre de côté de plus; ces paillettes insolubles dans les acides, devaient être du corindon. Ce dernier résultat est conforme aux expériences de Berthelot (4 et 5). Naturellement, ce dernier n'a pas envisagé cette réaction du point de vue de sa réversibilité possible. Toutefois il a constaté que le chlore n'attaquait pas l'alumine, même au blanc. Bien entendu, il a constaté que la réaction était fortement exothermique dans le sens de la formation de l'alumine aux dépens du chlorure; il faut peut-être aussi une grande énergie d'activation pour réaliser le premier stade de la réaction inverse aux dépens du corindon. Il intervient également une autre complication dans l'étude théorique de cette réaction : il entre en jeu, à partir de 700° et peut-être même au-dessous, l'apparition du halogène à l'état atomique; à partir de cet état, la réaction $\text{Al}^3\text{O}^3 + 6\text{X} = \text{Al}^3\text{X}^6 + 3/2 \text{O}^2$ est globalement exothermique dans le sens de la formation du dérivé halogéné.

Dans le mémoire que nous avons cité, Berthelot a constaté que le bromure se comportait comme le chlorure, et s'oxydait encore plus facilement.

Action des mélanges de chlore et d'oxygène sur l'aluminium

Il est difficile de définir convenablement les conditions de l'expérience; nous nous sommes bornés à constater la vivacité de la réaction, qui donnait lieu à des formations superficielles

analogues à celles que nous avons obtenues pour les mélanges d'oxygène et de brome.

Un tube de Pyrex recourbé en forme de cloche courbe et contenant un morceau d'aluminium était étranglé du côté de l'extrémité ouverte; on retirait à la trompe 10 à 20 % de l'air contenu, en vérifiant l'opération au manomètre; l'étranglement était scellé, et la pointe brisée dans un flacon plein de chlore, et scellée à nouveau. Après diffusion, on chauffait brutalement le tube sur un bec Mecker après avoir cassé la pointe sur un récipient rempli de mercure, afin de s'assurer que le gaz s'échappait continuellement au cours du chauffage sans avoir de tendance à baisser de pression. Avant que l'absorption ne compensât la dilatation thermique, on voyait l'aluminium se recouvrir dès sa fusion d'une pellicule blanche; la surface se boursoufflait ensuite en devenant incandescente. Généralement des sphérules plus ou moins nombreux apparaissent sur les angles du métal. La réaction s'arrête assez vite, vraisemblablement par absorption du chlore.

Action des mélanges de brome et d'oxygène

Le chlore, gazeux à la température ordinaire est peu maniable; sa grande activité demande l'emploi de concentrations relativement faibles et difficiles à régler. Nous lui avons préféré le brome pour une étude systématique. Le gaz en était chargé par barbotage, dans un laveur double de Cloez. L'appareil est décrit fig. 36, ci-dessous; le four schématisé est celui de la figure 1, page 9; tout l'appareil est en verre, soudé ou réuni par des raccords verre sur verre à frottement doux, rendus étanches par la paraffine. Les gaz sortant de l'appareil étaient aspirés par une trompe à eau, sans créer de dépression ou de surpression appréciable.

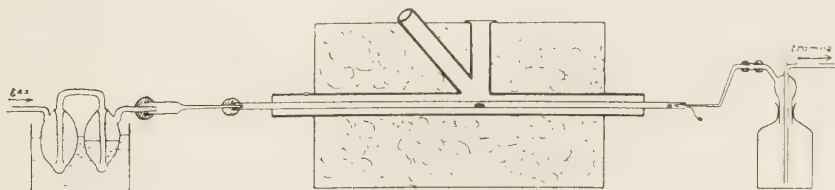


FIG. 36.

Appareil pour faire agir les mélanges d'oxygène et de brome sur les métaux.

Comme nous l'avons vu, le problème ne comporte pas la recherche d'un seuil de réaction ou l'étude d'un équilibre; la précision donnée par le barbotage à température connue était bien suffisante. Nous avons d'ailleurs vérifié l'appareil en le rendant étanche et en l'utilisant pour remplir un ballon de 22 litres dans lequel nous avons fait un vide connu, mesuré, après l'avoir jaugé par pesée d'eau. En absorbant le brome par une solution de bisulfite, et en dosant gravimétriquement, on trouve à moins d'un centième près la quantité théorique. La vitesse de passage du gaz était environ d'une bulle par seconde.

Pour un barbotage effectué à 30°, correspondant à la teneur de 35 % de brome environ, l'oxygène chargé de brome réagit très violemment sur l'aluminium dès le rouge sombre; il s'échauffe rapidement, dégage des fumées blanches abondantes qui opacifient le tube, et distille du bromure. Après la réaction, on retrouve à la place de l'aluminium une masse irrégulière d'alumine. Pour une teneur de 30 % (25°), le résultat est sensiblement le même, bien que la réaction progresse moins rapidement. A partir de 24 % (20°), elle devient moins brutale, et plus facile à suivre. Il ne se forme pas de protubérances ou de globules, et le métal peut être remplacé progressivement par de l'alumine, en masse un peu plus volumineuse, légèrement fendillée. Il ne se forme plus qu'un peu de bromure.

Il semble donc bien qu'on assiste alors à l'oxydation de type « discontinu » caractérisé. Le brome, qu'on ne retrouve dans la masse oxydée qu'en très petite quantité, doit ne jouer qu'un rôle d'intermédiaire; il volatiliserait l'aluminium à l'état de bromure, aussitôt oxydé avec régénération du brome. L'existence d'une ou plusieurs réactions intermédiaires, dont une au moins à vitesse faible, expliquerait pourquoi la décomposition du bromure ne se produirait pas sur la surface même du métal, empêchant la progression ultérieure de la réaction. Sur la concentration réelle en brome, au voisinage de l'aluminium, et sur la diffusion plus ou moins rapide dans la couche d'oxyde de la phase gazeuse principale, nous en sommes réduits aux suppositions.

Les phénomènes superficiels deviennent bien plus intéressants, lorsqu'on fait monter rapidement la température jusqu'à 650°, de façon que le métal n'ait pas le temps de subir à l'état solide une oxydation avancée. Lorsque la teneur en brome atteint 22 %, les cristaux de la surface peuvent donner chacun naissance à une gouttelette brillante, et ternir brusquement, en prenant l'aspect de la figure 37; la réaction continue sous la couche d'oxyde; en arrêtant quelques minutes après, on peut retrouver les globules, mais singulièrement réduits (fig. 38). L'apparition

de ces gouttelettes est vraisemblablement due au brome, qui modifie la tension superficielle, car nous n'avons jamais rencontré dans l'air ordinaire un tel phénomène. Il est probable que la suppression partielle ou totale de la pellicule d'alumine immédiatement absorbée par le métal en diminue la tension superficielle. On sait que le brome n'attaque pas le corindon à ces températures; nous avons vérifié le fait à l'échelle des opérations usuelles; mais il faut réserver la possibilité de réaction du brome dissocié, en très faible quantité suffisante toutefois pour produire un effet qualitatif appréciable.

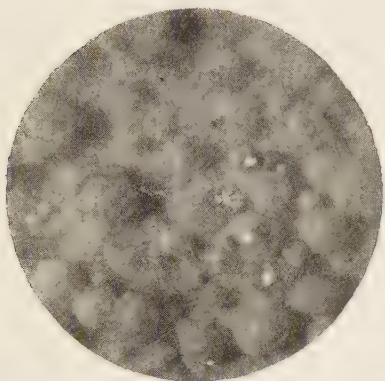


FIG. 37.

Pellicule d'oxyde.

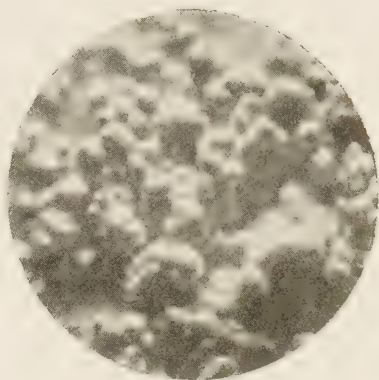


FIG. 38.

Métal sous-jacent.

Action du brome et de l'oxygène sur l'aluminium ($\times 6$).

Il est possible également que le brome monoatomique se forme en quantité notable dans la décomposition du bromure d'aluminium par l'oxygène au cours des réactions intermédiaires. Il n'est pas contraire aux idées courantes d'admettre que la surface de l'aluminium puisse absorber oxygène et brome; sur cette surface, les impacts d'oxygène en des points favorables détermineraient le départ de brome di ou monoatomique, les impacts de brome, le départ d'aluminium à l'état de bromure volatil, dégageant le métal sous-jacent. On est conduit à distinguer deux sortes de pellicules d'alumine : celle qui est liée directement au métal, et celle qui est reformée par le bromure, souvent très près de l'autre, mais qui ne peut plus influencer sur les propriétés électro-capillaires de la surface. Cette dernière pellicule n'agira sur la forme extérieure du métal que par contrainte mécanique.

Pour plus de simplicité, nous décrirons en même temps le mode de ramification des gouttes tel que nous l'avons observé, et l'interprétation que nous en proposons. Soit une goutte isolée A (fig. 39) soumise à l'action de l'oxygène et du brome. On peut considérer comme goutte isolée une portion de surface métallique, non soumise à l'action de la tension superficielle des portions voisines. Si la pellicule est moins forte en un point, on voit la surface en devenir brillante à cet endroit, vraisemblablement par départ d'oxygène. La tension superficielle baisse, et la goutte se déforme (B). En même temps, la pellicule entourant le reste de la goutte s'épaissit, et gêne les échanges gazeux; la différence de tension s'accroît par conséquent, et tout le premier globule passe dans la saillie externe (C et D) tout en ayant légèrement diminué de volume. Au lieu d'une transformation aussi simple, le globule peut se diviser par deux orifices ou plus, avant même souvent d'être entièrement sorti de sa première enveloppe; il peut ainsi former des chapelets, des arborisations (E). La figure 40 en donne un exemple remarquable; on y voit également que le phénomène peut provoquer le cheminement d'un globule dans un tube à parois ondulées, dont chaque segment correspond au commencement de la formation d'un nouveau globule.

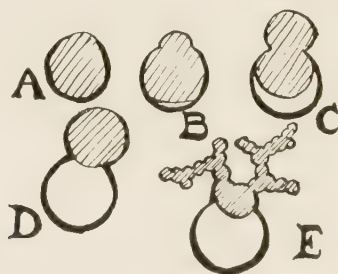


FIG. 39.
*Action du brome et de l'oxygène
sur l'aluminium.
Schéma du mécanisme.*

Si on accélère le courant gazeux, on accélère la progression de ces réactions superficielles et l'incandescence peut survenir avec incandescence. En diluant dans l'azote (en passant intermédiairement par la composition de l'air) les phénomènes fondamentaux sont encore les mêmes tant qu'il reste au moins un pour cent d'oxygène; au-dessous la bromuration prédomine fortement. Si l'on diminue la teneur en brome, en diluant par exemple le courant bromé dans un courant gazeux de même

composition sauf le brome, on observe seulement une oxydation uniforme et progressive, sans particularité superficielle. L'oxygène chargé d'iode, même en très forte quantité, n'a pas d'action

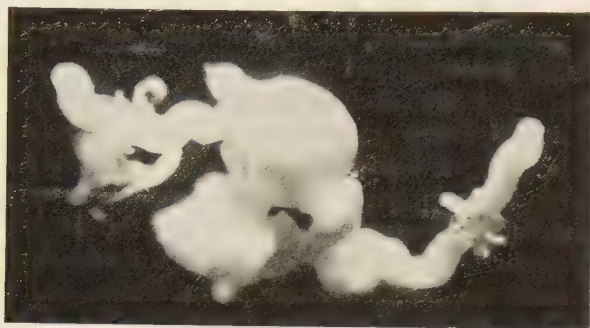


FIG. 40.

Aspect particulier du produit final de la réaction du brome et de l'oxygène sur l'aluminium ($\times 40$).

sur l'aluminium au-dessous de 800° ; ce qui s'explique très bien par la très facile décomposition de l'iodure d'aluminium par l'oxygène. Celle-ci a été décrite par Berthelot (4 et 5).

MAGNESIUM

Nous avons traité tout d'abord la magnésie par le brome dilué à 5 % environ dans l'oxygène. De tous les mélanges dont nous avons étudié l'action sur ce métal, celui-ci était le moins riche en brome et le plus riche en oxygène. On voyait se former un anneau sublimé très net dès le rouge sombre; cet anneau était simplement déplacé par chauffage au rouge plus clair. On voit donc que dans les conditions de nos expériences, le brome attaque la magnésie, et le bromure formé est stable. On peut supposer de prime abord qu'il pourra former sur le magnésium liquide une légère couche de bromure, qui le protégera d'une action ultérieure de l'oxygène.

En effet, l'oxygène contenant 5 % de brome ne réagit pas sur le magnésium au-dessous de 750° . En déchirant la pellicule superficielle avec un fil de fer, le métal ternit simplement; si l'on continue cette agitation, il s'enflamme. On peut voir, dans l'oxygène contenant 22 % de brome, se former une couche liquide brillante, sur le métal; il se forme également un anneau de bromure volatilisé. Vraisemblablement, le magnésium diffuse dans le bromure liquide, et permet le maintien de la couche

malgré l'évaporation. Cette passivité ne dure que jusqu'à 700° environ, si l'on n'agit pas.

En opérant dans l'air, contenant 5 % de brome, on voit parfois apparaître au moment de la fusion quelques champignons qui n'amorcent aucune réaction, et quelques gouttelettes brillantes; en chauffant vers 750°, le tube se dévitrifie avant qu'une réaction violente puisse être observée; après un séjour de vingt minutes à 800°, il reste encore un peu de métal dans de l'oxyde, et du nitrure. Vers le point de fusion, dans l'air contenant 22 % de brome, comme dans l'azote brut à même teneur, on observe une bromuration faible avec oxydation lente et uniforme; dans l'air contenant 22 % de brome, le métal peut s'enflammer à partir de 750°; si l'on retire le four la réaction s'arrête et le résidu ne montre aucune protubérance. En résumé, la présence de 5 % ou plus de brome dans l'oxygène plus ou moins additionné d'azote empêche le magnésium d'y réagir par protubérances. S'il peut se former et se maintenir une couche de bromure continue et d'épaisseur suffisante, le métal reste passif apparemment jusque vers 750°, si la teneur en brome n'est pas trop forte. L'air semble plus actif que l'oxygène; on doit tenir compte du point de fusion du bromure de magnésium (695°), situé bien au-dessus de celui du magnésium; l'élévation de température plus forte produite par l'oxygène à durée d'oxydation égale le fera fondre plus facilement.

ZINC

Le bromure de zinc fond à 390°, et bout à 670-680° (9). Bien au-dessous du rouge sombre, l'oxygène chargé de 22 % de brome transforme l'oxyde de zinc en un produit volatil, que nous avons identifié comme étant du bromure; s'il ne renferme que 5 % de brome, il agit de même, le produit formé l'étant toutefois en bien plus faible quantité. Si l'on chauffe le zinc dans l'oxygène contenant 22 % de brome, il est attaqué dès sa fusion, avec formation de très gros globules, de plusieurs millimètres de diamètre et dont les plus gros absorbent les plus petits; ils diminuent progressivement de taille, dans une mince gaine d'oxyde, dont les dimensions et les détails de forme persistent. En poussant rapidement au rouge sombre, la réaction s'emballe avec opacification du tube. Le brome dilué dans l'oxygène à raison de 5 % produit les mêmes effets.

En remplaçant l'oxygène par l'air, on assiste également à la bromuration dans une gaine d'oxyde, mais on ne constate pas la formation du globule; l'oxydation et la bromuration se

produisent concurremment, même lorsqu'il n'y a qu'un pour cent d'oxygène. Toutefois, la contrainte mécanique devient moindre, et le métal peut s'étaler librement.

En résumé, on voit que la bromuration prédomine d'autant mieux que le brome attaque plus fortement l'oxyde, ainsi qu'il était facile de le prévoir; dans le cas du zinc, l'azote de l'air est réellement un diluant inerte.

CADMIUM

L'oxygène contenant 5 % de brome transforme rapidement l'oxyde de cadmium en bromure volatil, dès la température de 400 à 500°. Le même mélange, agissant sur le cadmium à cette température forme simultanément du bromure volatil et une croûte d'oxyde sur le bromure, qui se trouve par suite caché aux regards. Au rouge clair, il se produit une réaction brutale, et le métal disparaît dans une flamme rouge.

L'air contenant 22 % de brome réagit dès 400°; il se forme une grande quantité de bromure, qui se condense et empêche toute observation; quand la température atteint 500° environ, le courant gazeux le déplace, et l'on peut voir sur le métal une couche superficielle d'oxyde; vers 700 à 750°, on voit un globule métallique diminuant lentement de volume, nageant sur un liquide brun foncé. Ce liquide est vraisemblablement une dispersion de cadmium ou d'un sous-bromure dans le bromure.

CALCIUM

Nous n'avons disposé en masse compacte que de calcium industriel, contenant du sodium, un peu de magnésium et de fer. Il fondait entre 720 et 750°. On sait que le brome réagit énergiquement au rouge sur la chaux. Mis sur une nacelle de chaux qui ne s'altère pas sensiblement au cours de la réaction, il s'enflamme dès 500° dans l'oxygène contenant 5 ou 22 % de brome. Dans l'oxygène riche en brome, le calcium posé à même ne donne pas de réaction vive, car il enlève au verre des métaux alcalins, qui abaissent son point de fusion propre, et celui du bromure superficiel par conséquent. Il diminue progressivement de volume, en flottant sur un liquide opaque.

ALLIAGES MAGNESIUM-ALUMINIUM

En ajoutant de l'aluminium au magnésium, jusqu'à 30 % d'aluminium, la passivité se conserve dans l'oxygène chargé de brome. Cependant la surface est blanchâtre, et il n'y a pas d'anneau sublimé discernable, ce qui semble montrer la prédomi-

nance de l'oxydation. Pour une teneur en aluminium plus forte, par exemple 70 %, on observe une réaction absolument semblable à celle de l'aluminium, avec formation de nombreux globules (fig. 41).

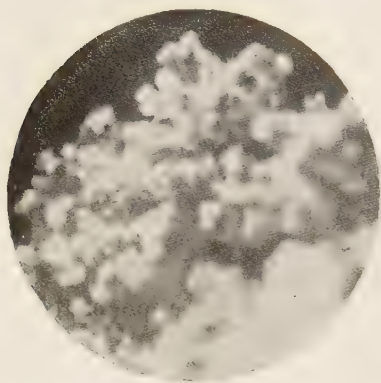


FIG. 41.
*Alliage Al70-Mg30
traité par l'oxygène et le brome
(×6).*

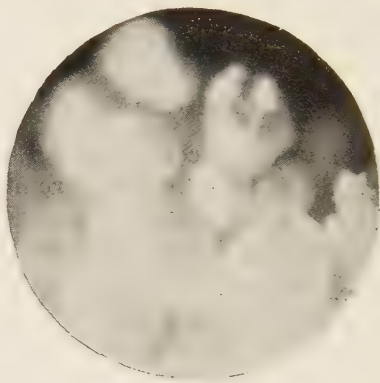


FIG. 42.
*Alliage Mg90-Cd10
traité par l'oxygène et le brome
(×10).*

L'aluminium contenant 10 % de magnésium reste passif sur l'oxygène chargé de brome; il se forme un globule très nettement oxydé, dans une mince pellicule qui n'adhère pas. Pour 22 % de brome, on observe un anneau de bromure de magnésium.

Il semble qu'il y ait amélioration, sur une grande partie de l'échelle, de la résistance des métaux; ceci s'explique par le fait que l'état le plus stable à ces températures pour le système aluminium-magnésium-oxygène-brome, est le système alumine-bromure de magnésium, précisément celui qui assure d'autre part la meilleure protection. Le bromure de magnésium liquide empêche que la volatilité du bromure d'aluminium n'aide l'attaque du métal; la présence d'aluminium diminue la porosité de la couche d'oxyde formée.

ALLIAGES MAGNESIUM-CADIUM

Un alliage de magnésium contenant 10 % de cadmium, chauffé dans l'oxygène chargé de 5 % de brome, donne lieu dès sa fusion à la formation de protubérances très nettes. Celles-ci s'arrondissent sans proliférer; cependant la réaction reste active, car il passe de temps en temps une flamme rouge sur la surface.

Il reste une masse blanche, dont la surface présente de gros globules, et dont l'intérieur est formé d'un mélange d'oxyde friable et de métal (fig. 42). L'anneau de bromure est très net. Si l'oxygène contient 22 % de brome, on n'observe pas de protubérance; le métal donne un globule qui diminue de volume sans réaction violente, en formant de l'oxyde fixe et du bromure volatil.

ALLIAGES MAGNESIUM-ZINC

L'addition de magnésium au zinc augmente considérablement la température du début de la réaction; entre 1 pour 100 et 75 pour 100 de magnésium, celle-ci est au moins de 600°. La bromuration et l'oxydation se poursuivent simultanément jusqu'à 760° où l'on observe souvent l'inflammation. Le magnésium additionné de 3 pour 100 de zinc réagit lentement dans l'oxygène contenant 22 % de brome; il apparaît quelques protubérances, qui n'évoluent pas et sont volatilisées. Si l'oxygène ne renferme que 5 % de brome, il s'enflamme en prenant le même aspect superficiel qu'un alliage à 25 % de zinc enflammé dans l'air.

On voit que l'introduction d'un peu de zinc dans le magnésium ou d'un peu de magnésium dans le zinc suffit pour changer le type de la réaction du métal vis-à-vis des mélanges de brome et d'oxygène. Il est possible que cet effet soit dû, pour le magnésium, à l'abaissement du point de fusion du bromure formé, et pour le zinc à la diminution de volatilité du bromure.



CHAPITRE V

De quelques cas de passivité

Dans le cours de cet exposé, nous avons fait allusion en quelques endroits à des substances empêchant l'inflammation du magnésium. Les principales substances volatiles, utilisées dans la pratique industrielle à l'effet de faciliter la coulée ou le moulage du magnésium, sont le soufre et le bifluorure d'ammonium. On en préconise en particulier l'introduction d'une petite quantité dans les sables de fonderie. On peut aussi ajouter à ces sables des matières susceptibles de réagir entre elles pour donner naissance à de tels corps sous l'influence du métal chaud (7).

Comme logiquement l'étude détaillée de ces phénomènes ne devait venir qu'après celle de l'oxydation, nous ne l'avons pas encore faite. Dans l'état actuel de nos observations, tous ces corps possèdent deux propriétés communes : ils sont susceptibles de réagir sur le nitrure de magnésium, et ils donnent avec le magnésium ou la magnésie des produits de réaction assurant une meilleure protection contre l'oxydation ultérieure que celle donnée par la magnésie. Par conséquent, ils empêchent à la fois la formation de protubérances, et l'oxydation accélérée. Les uns, comme le soufre, arrêtent malaisément un début de réaction; d'autres, comme le fluoborate d'ammonium, peuvent éteindre le métal enflammé.

SOUFRE

Le soufre transforme en sulfure le nitrure de magnésium; c'est une méthode de préparation de ce dernier corps. Le quotient de Pilling et Bedworth est de 1,26 (voir page 85). En chauffant trois heures durant du magnésium à 590° dans la vapeur de soufre, la sulfuration n'est que superficielle. On voit déjà que l'application de soufre en grand excès doit créer au voisinage immédiat du métal, un milieu gazeux ne réagissant que lentement, et empêcher la formation des protubérances. En général l'utilisation du soufre se ramène à l'action de l'anhydride sulfureux.

ANHYDRIDE SULFUREUX

Dans la plupart des emplois de fonderie, c'est sous cet état qu'agit le soufre. Ce corps détruit également le nitrure de magnésium; même à 750°. il n'attaque le métal que superficiellement. La réaction $3 \text{ Mg} + \text{SO}_2$ donne un quotient de protection légèrement inférieur à 1 (page 85). Mais il faut tenir compte de l'action possible de SO_2 sur le sulfure et la magnésie. Quand l'anhydride est mélangé en forte proportion à l'air, celui-ci ne détermine pas de protubérances d'oxydation, et le métal peut être fondu 5 minutes et plus sans inflammation.

Il se comporte ainsi, même pour des dilutions de 5 % de SO_2 dans l'air. Pour des dilutions encore plus avancées, il ne s'enflamme pas, mais nous ne sommes pas sûrs du bon renouvellement des gaz dans l'appareil que nous avons employé. Dans l'oxygène contenant 5 % d'anhydride, le magnésium ne réagit pas non plus au-dessous de 700°. Nous examinerons plus loin l'interprétation théorique du phénomène.

FLUOBORATE D'AMMONIUM

Ce corps est l'un des meilleurs passivants que nous ayons pu trouver pour le magnésium. Il peut réagir de deux façons : soit en donnant du fluorure de bore et de l'ammoniaque, selon $\text{BF}_3 \text{ NH}_4 \rightleftharpoons \text{BF}_3 + \text{FH} + \text{NH}_3$, soit encore en donnant de l'acide fluorhydrique selon $\text{BF}_3 \text{ NH}_4 \rightleftharpoons \text{BN} + 4 \text{ FH}$. En sublimant le fluoborate recristallisé, nous avons en effet obtenu un résidu léger, très difficilement soluble dans l'acide fluorhydrique bouillant, et corrélativement l'attaque énergique du verre de l'appareil. Cette réaction est d'ailleurs assez lente, bien que pouvant être totale par suite de la polymérisation de l'azoture de bore qui le rend inattaquable. Il est, en tout cas, certain que l'action du fluoborate se ramène aux températures élevées, soit à celle du fluorure de bore, soit à celle de l'acide fluorhydrique. Dans les deux cas, le volume du magnésium combiné est inférieur à celui des produits de la réaction.

FLUORURE ET BIFLUORURE D'AMMONIUM

Nous avons très rarement utilisé ces sels; leur action tient vraisemblablement à l'acide fluorhydrique qu'ils dégagent. Ils sont très inférieurs au fluoborate, tant au point de vue pratique qu'au point de vue théorique.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

La réaction $2 \text{FH} + \text{MgO} = \text{F}^2\text{Mg} + \text{H}^2\text{O}$ est exothermique, correspondant à un dégagement de 60.000 microthermies, calculée à froid, pour la formation du fluorure. Nous avons vérifié expérimentalement que ce dernier, chauffé dans la vapeur d'eau, ne cède que très peu d'acide fluorhydrique vers 700° , et une quantité très faible encore vers 800° . La présence d'un peu d'eau n'inhibera donc l'action que d'une très faible concentration d'acide.

Faute d'appareillage approprié, nous nous sommes contentés de projeter dans l'appareil du bifluorure de potassium sec, par petites quantités, à côté du magnésium chauffé sur une plaque de fer. En dépit de la forte concentration réalisée, les résultats ont été médiocres : on ne dépasse le point de fusion que de bien peu, avant qu'il ne se forme des protubérances. Les résultats sont beaucoup plus favorables si l'on opère malproprement, en projetant à la volée le sel sur du métal chauffé dans un creuset de terre, contenu dans un four en matière silicatée. Cette amélioration est probablement due à la formation de fluorure de silicium. Le coefficient de recouvrement est pourtant très bon, supérieur à 1,3, et la réaction de l'acide sur la magnésie améliore encore le recouvrement. Toutefois, pas plus que le soufre, l'acide fluorhydrique ne fixe l'azote.

FLUORURE DE BORE

Nous avons préparé le gaz sur la cuve à mercure, nous en avons dilué des quantités connues dans l'air sec, la dernière dilution ayant lieu dans une cloche courbe renfermant un fragment de magnésium. Dans l'air renfermant 1 % de fluorure de bore, le magnésium fond en brunissant; on peut le maintenir quelques minutes vers 850° sans qu'il se forme de protubérance et sans qu'il s'enflamme. Si l'on déchire la pellicule superficielle en secouant légèrement, le métal brillant apparaît; il ternit progressivement sans s'enflammer. Ces phénomènes peuvent se produire dans l'air ne contenant qu'un millième et même moins de fluorure de bore. Ce gaz peut réagir sur le magnésium, sur la magnésie et sur le nitrure de magnésium; dans tous les cas, la réaction se produit avec augmentation de volume (voir page 85). Il détruit le nitrure de magnésium en fixant l'azote. Le fluorure de silicium donne des résultats analogues à ceux du fluorure de bore, le fluosilicate d'ammonium des résultats analogues à ceux du fluoborate, mais un peu moins bons.

AUTRES CORPS

Il faut signaler également le sélénium, le chlorure d'ammonium, l'acide chlorhydrique, parmi les composés ou les corps simples dont la présence empêche l'inflammation du magnésium. Cette liste est bien loin d'être limitative.



CHAPITRE VI

Examen théorique des réactions

Faute d'une documentation suffisante, il n'est pas possible de calculer le coefficient de recouvrement du métal par l'oxyde ou les autres produits d'altération d'une façon exacte, à température élevée. Toutefois, les variations de la plupart des facteurs sont négligeables vis-à-vis de celle que subit le volume du métal. En première approximation, s'il n'y a pas de transformation polymorphique, on peut négliger la variation de la densité de l'oxyde. Comme il reste un certain degré d'incertitude, dû à la volatilisation du métal hors de la couche des produits d'altération, à l'existence des réactions secondaires, il est très admissible de se contenter de cette précision.

Dans le cas d'un mélange de deux gaz, réagissant chacun irréversiblement sur le métal, la couche sera de type continu si l'un d'eux donne un revêtement de type continu : toutes les lacunes laissées dans le recouvrement par le gaz donnant le revêtement discontinu seront comblées progressivement par l'autre, s'il afflue en quantité suffisante.

Nous indiquons dans le tableau ci-dessous un certain nombre de réactions possibles, dans les expériences que nous décrivons, le coefficient de recouvrement correspondant et la densité des produits de réaction d'après les traités ou les mémoires.

I	$\text{Mg} + \text{O} = \text{MgO}$	K = 0,71
II	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}^2$	K = 0,71
III	$3\text{Mg} + \text{N}^2 = \text{Mg}_3\text{N}^2$	K = 0,79
IV	$\text{Mg} + \text{S} = \text{MgS}$	K = 1,26
V	$3\text{Mg} + \text{SO}^2 = \text{MgS} + 2 \text{MgO}$	K = 0,92
VI	$\text{Mg} + \text{CO} = \text{MgO} + \text{C}$	K = 1,08
VII	$2\text{Mg} + \text{CO}^2 = 2 \text{MgO} + \text{C}$	K = 0,90
VIII	$\text{Mg} + \text{CO}^2 = \text{MgO} + \text{CO}$	K = 0,71
IX	$3\text{Mg} + 2 \text{BF}^3 = 3 \text{MgF}^2 + 2 \text{B (dissous)}$	K = 1,32
X	$\text{Mg} + 2 \text{FH} = \text{MgF}^2 + \text{H}^2$	K = 1,32
XI	$\text{Mg}_3\text{N}^2 + 2 \text{BF}^3 = 3 \text{MgF}^2 + 2 \text{BN}$	K = 1,95

XII	$3\text{MgO} + 2\text{BF}^3 = \text{B}^2\text{O}^3 + 3\text{MgF}^2$					K = 3,1	
Corps	MgO	Mg ³ N ²	MgS	C (graphite)	F ² Mg	BN	B ² O ³
Densité	3,6	2,7 (53)	2,86 (30)	2,1	3	2,3	1,55

Ces densités sont relatives à la température ordinaire sauf celle de l'anhydride borique que nous avons extrapolée pour 650° environ, d'après Arndt et Gessler (11). Pour le magnésium, nous avons pris 1,55 qui correspond à 678° (14).

A titre d'exemple, prenons la réaction V; on a volume des produits d'oxydation $V = \frac{24,3 + 32}{2,86} + \frac{2(24,3 + 16)}{3,6} = 19,7 + 22,4 = 42,1$.

Volume du magnésium combiné $v = \frac{3 \times 24,3}{1,55} = 47$.

$$K = \frac{42,1}{47} = 0,92$$

Si l'on compare les valeurs du coefficient de protection avec les résultats expérimentaux, on voit que l'accord est excellent; toutefois, il convient de remarquer la différence entre une réaction à faible coefficient de recouvrement, où l'afflux du gaz est facile et une réaction donnant une couche de recouvrement presque compacte. A cette dernière couche, ne correspondra pas une inflammation par accélération de l'oxydation, du moins en masse compacte. Seule une étude pondérale, impraticable avec l'appareillage normal, permettrait peut-être de trouver pour quelles valeurs se produit la transition.

Les réactions XI et XII montrent comme s'explique l'excellente protection donnée par le fluorure de bore, qui peut réagir non seulement sur le magnésium, mais aussi sur la magnésie et le nitrure déjà formés.

Si l'on prend le cas de l'aluminium chauffé dans l'air, on peut calculer à quelle température le dépôt d'alumine ne sera plus protecteur. En prenant la densité de l'alumine égale à 3,9,

$$\text{on a } 1 = \frac{102}{3,9} \times \frac{d(t)}{54}, \text{ d'où l'on tire } d(t) = 2,06.$$

Si l'on extrapole les valeurs de la densité données par Edwards et Moorman (13), soit 3,289 pour 900° et 2,262 pour 1.100°, on trouve seulement 1.800°. Le phénomène est certainement moins simple mais la température trouvée s'accorde avec les expériences décrites page 60.

Dans le cas des alliages d'aluminium avec le magnésium, la combustion vive porte principalement sur le magnésium plus volatil; mais l'oxydation lente aux environs du point de fusion,

et relative à la surface liquide, prend vraisemblablement les métaux dans la proportion où ils s'y trouvent mêlés. En supposant que la variation de volume par dissolution d'un métal dans l'autre soit faible, et en admettant que les oxydes ne se combinent pas (ce que confirme l'examen aux rayons X), on peut calculer V et v . On aura par exemple pour Al^2Mg^3 :

$$V = (Al^2O^3 + 3 MgO) = \frac{102}{3,9} + \frac{3 \times 40,3}{3,6} = 59,6$$

$$v = (3 Al + 3 Mg) = \frac{2 \times 27}{2,4} + \frac{3 \times 24,3}{1,55} = 69,5$$

$K = 0,85$; c'est pour cette composition, correspondant à 40 % en poids d'aluminium environ, que les alliages deviennent profondément altérables en présence de l'air dès le point de fusion. Le coefficient varie lentement et n'est égal à l'unité que pour 73 % environ d'aluminium. Ces derniers alliages sont très peu altérables; quant aux alliages intermédiaires, ils ne réagissent pas à leur point de fusion, mais réagissent entre 650 et 700° par l'intermédiaire de protubérances superficielles.

Si l'on tient compte de l'approximation avec laquelle ces chiffres sont calculés, et si l'on compare à l'équation (V) on peut placer aux environs de 0,9 la valeur du coefficient de protection, au-dessous de laquelle la réaction peut devenir violente d'emblée. Entre 0,9 et 1 serait une zone intermédiaire, où la vitesse est constante sur une masse compacte tant que les phénomènes de déformation superficielle n'interviennent pas.

C'est probablement à ces phénomènes superficiels que les alliages de magnésium et de zinc doivent de réagir à l'air dès la teneur de 5 %, alors que le coefficient de protection est supérieur à 1,3, et reste supérieur à 1,1 pour 15 % de magnésium, et que nous avons vérifié aux rayons X qu'il se forme ZnO et MgO .

Une réaction rapide n'est pas nécessaire, en effet, pour amener de notables variations locales de la tension superficielle; d'autre part, les surfaces de moindre tension superficielle, étendues par expansion du liquide, voient leur recouvrement diminuer régulièrement et s'annuler peut-être par endroits. L'action de l'oxyde de carbone mélangé d'anhydride carbonique, agissant sur le magnésium, montre que la formation de protubérances superficielles n'amène pas nécessairement l'inflammation. On voit donc qu'il n'y a pas de règle générale absolue, et que l'inflammation se trouve sous la dépendance de plusieurs phénomènes agissant séparément : le coefficient de recouvrement, les variations locales de tension superficielle que l'on peut identifier aux

variations locales de composition chimique de la surface, et les diffusions réciproques de la vapeur métallique et du milieu oxydant au travers des produits d'altération.



CONCLUSIONS

Nous avons précisé dans quelles conditions et sous quelle forme le magnésium, à son point de fusion ou au-dessus, s'oxyde en présentant des phénomènes superficiels caractérisés par une très grande augmentation de la surface, et une accélération brusque de l'échauffement de cette surface.

Dans ces conditions, nous avons étudié séparément l'action des différents constitutants de l'atmosphère.

Nous avons montré comment l'oxydation débute par la formation de protubérances globulaires, et comment cette formation pouvait être due à des phénomènes superficiels, comme la différence des tensions superficielles en différents points.

Nous avons montré comment l'aluminium pouvait présenter un phénomène analogue, et brûler à l'air hors d'une flamme, comment il pouvait, sous l'action du brome et de l'oxygène, donner des protubérances globulaires dont on pouvait observer l'évolution progressive.

Nous avons essayé d'étendre à ces observations les données théoriques de Pilling et de Bedworth (44), relatives aux gaz purs et aux métaux solides. Nous avons reconnu que les phénomènes superficiels pouvaient en fausser l'application en augmentant la surface mise en jeu et que l'inflammation pouvait ne pas se produire, pour une masse suffisamment grande (au moins $0,05 \text{ cm}^3$ par cm^2 de surface), et relativement peu volatile dès que le coefficient de recouvrement approche de 0,9. Moyennant cette modification, la théorie permet de prévoir l'inflammation ou la passivité apparente, dans une atmosphère complexe et dans le cas d'alliages, sauf lorsque la grande volatilité d'un constituant ou des phénomènes locaux d'accroissement de surface interviennent.

Nous avons établi sur ces données une technique de manipulation du magnésium fondu, qui permet de le maintenir liquide et de le couler sans intervention d'une atmosphère spéciale isolée, ou d'un flux de protection.

Nous avons montré que le phénomène d'oxydation par protubérance, bien que semblant particulier au magnésium, pouvait être étendu à plusieurs autres métaux. Nous avons montré de quels facteurs il dépendait, et délimité le cadre d'une étude plus approfondie de ce mode particulier de réaction.

Renvois bibliographiques

1. *Arndt et Gessler.* — Z. Elek T. 14, p. 666 (1908).
2. *Baar.* — Z. Anorg., T. 70, p. 364 (1911).
3. *Baur et Brunner.* — Helv. Chim. Acta, T. 17, p. 959 (1934).
4. *Berthelot.* — C. R., T. 86, p. 787 (1878).
5. *Berthelot.* — Ann. Ch. (5), T. 15, p. 199 (1878).
6. *Caillon.* — La Fonderie du magnésium (Publ. scient. du Ministère de l'Air, Paris 1933).
7. *Caillon et de Fleury.* — C. R., T. 195 p. 549 (1932)
8. *Calvet.* — C. R., T. 199, p. 66 (1935)
9. *von Czepensky.* — Z. Anorg., T. 19, p. 241 (1899).
10. *Delavault.* — Bull. Soc. Chim. (5), T. 1, p. 419 (1934),
11. *Delavault.* — C. R., T. 199, p. 580 (1934).
12. *Delavault.* — C. R., T. 198, p. 1929 (1934).
13. *Edwards et Moormann.* — Métal Ind., T. 18, p. 264 (1921).
14. *Edwards et Taylor.* — Trans Am. Inst. Min. 1923, p. 1242.
15. *Elchardus.* — Recherches sur l'analyse thermique des alliages ternaires : Thèse (Nancy 1935) ou Publ. scient. du Min. de l'Air.
16. *Evans.* — J. Chem. Soc., T. 131, p. 1020 (1927).
17. *de Fleury.* — Rev. Metallurgie, T. 23, p. 651 (1926).
18. *Forestier* — (Traité de Chimie Minérale de MM. Pascal et Baud, Paris 1932, T. 12, p. 311).
19. *Grandadam.* — Ann. Chim. (11), T. 4, p. 124 (1935) ou Thèse (Nancy 1935).
20. *Grube.* — Z. Anorg., T. 44, p. 117 (1905).
21. *Grube.* — Z. Anorg., T. 46, p. 76 (1905).
22. *Grube.* — Z. Anorg., T. 49, p. 72 (1906).
23. *Guertler.* — Metallographie (Berlin 1912), T. 1, p. 418.
24. *Hanson et Gayler.* — J. Inst. Met., T. 24, p. 225 (1929).
25. *Hardouin.* — Etude des flux d'épuration et de protection du magnésium, etc... (Publ. Scient. du Min. de l'Air, Paris 1933).
26. *Hartmann et Schneider.* — Z. Anorg., T. 180, p. 275 (1929).
27. *Hautefeuille et Perrey.* — C. R., T. 100, p. 1219 (1885).
28. *Hérenghuel et Chaudron.* — C. R., T. 193, p. 771 (1931).
29. *Heumann.* — Anleitung zum Experimentieren, Braunschweig 1876, p. 373.
30. *Holgersson.* — Z. Anorg., T. 126, p. 179 (1922).
31. *Holt et Sims.* — J. Chem. Soc., T. 65, p. 432 (1894).

32. *Hume-Rothery*. — J. Inst. Metals, T. 38, p. 137 (1927).
33. *Jones*. — J. Inst. Metals, T. 46, p. 395 (1931).
34. *Kessler*. — Bericht, T. 11, p. 369 (1869).
35. *Knocke et Kraft*. — Bericht, T. 42, p. 206.
36. *Kohn-Abrest*. — Thèse (Paris 1911).
37. *Leitgeb*. — Z. Anorg., T. 202, p. 305 (1931).
38. *Mathewson*. — Z. Anorg., T. 48, p. 19 (1906).
39. *Matignon*. — C. R., T. 130, p. 1391 (1900).
40. *Matignon*. — Bull. Soc. Chim. (4), T. 5, p. 269 (1909).
41. *Matignon et Lassieur*. — Bull. Soc. Chim. (4), T. 11, p. 262 (1912).
42. *Osmond*. — Observation inédite citée par Robin (48).
43. *Pascal et Jouniaux*. — C. R., T. 158, p. 414 (1914).
44. *Pilling et Bedworth*. — J. Inst. Metals, T. 29, p. 529 (1923).
45. *Pionchon*. — C. R., T. 117, p. 328 (1893).
46. *Robin*. — Bull. Soc. Encouragement, T. 118, p. 204 (1912).
47. *Ruff*. — Z. Anorg., T. 82, p. 373 (1913).
48. *Ruff et Bergdahl*. — Z. Anorg., T. 106, p. 76 (1919).
49. *Ruff et Hartmann*. — Z. Anorg., T. 133, p. 29 (1924).
50. *Sainte-Claire Deville*. — De l'aluminium (Paris 1859), p. 24.
51. *Sainte-Claire Deville*. — Ann. Chim. (3), T. 67, p. 349 (1865).
52. *Seligman et Williams*. — J. Inst. Metals, T. 23, p. 159 (1920).
53. *von Stackelberg et Paulus*. — Z. Phys. Chem. B., T. 22, p. 305 (1933).
54. *Tammann*. — Z. Anorg., T. 111, p. 78 (1920).
55. *Tammann*. — Lehrbuch der Metallkunde (Leipzig, 1932).
56. *Tammann et Boehme*. — Z. Anorg., T. 217, p. 225 (1934).
57. *Triché*. — C. R., T. 201, p. 1179 (1935).
58. *Van Aubel*. — C. R., T. 156, p. 546 (1913).
59. *Voss*. — Z. Anorg., T. 57, p. 34 (1908).
60. *Winkler*. — Bericht, T. 23, p. 2642 (1890).
61. *Zemczujni*. — Z. Anorg., T. 49, p. 405 (1906).
62. *Valensi*. — C. R., T. 201, p. 602 (1935).
63. *Valensi*. — C. R., T. 202, p. 309 (1936).

Addendum

Portevin et Bastien. — La résistance mécanique de la peau d'alumine et son influence sur la tension superficielle du métal fondu. — C. R., T. 202, p. 1072 (1936).



Titres des publications citées avec la référence — dans l'“ Inventaire ” de M. Lacroix —



Ann. Chim. = Annales de Chimie — A 832.

Bericht. = Bericht der deutschen chemischen Gessellschaft B 133.

Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la Société Chimique (de Paris, puis de France) S 413.

Bull. Soc. Encouragement. = Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale B 1295.

C. R. = Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences C 758.

Helv. Chim. Acta. = Helvetica Chimica Acta H 52.

J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society of London M 601.

J. Inst Metals. = Journal of the Institute of Metals J 818² (supplément de l'Inventaire).

Metal Ind. = Metal Industry (London) M 757.

Rev. Métallurgie. = Revue de Métallurgie R 1163.

Trans. Am. Inst. Min. = Transactions of the American Institute of Mining Engineers T 250.

Z. Anorg. = Zeitschrift für anorganische (und allgemeine) Chemie Z 64.

Z. Elek. = Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie Z 104.

Z. Phys. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie Z 152.



TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I.	
Propriétés physiques des métaux étudiés	5
Appareils et méthodes d'observation	7
Elaboration des alliages utilisés	13
Constitution des alliages utilisés	15
CHAPITRE II.	
Action de l'air sur le magnésium entièrement liquide..	19
Action de la chaleur sur le magnésium solide	27
Oxydation du magnésium entièrement ou partiellement solide.	31
Action de petites quantités de métaux étrangers sur l'oxydation du magnésium	35
Action de l'air sur le magnésium pur	40
Action de l'oxygène pur sur le magnésium	43
Action de l'azote atmosphérique sur le magnésium ..	44
Action des gaz oxyde de carbone et anhydride carbo- nique.	48
Action de l'eau	54
Examen chimique des protubérances	57
CHAPITRE III.	
Combustion de l'aluminium dans l'air	59
Combustion du zinc dans l'air	62
Essai d'amorçage par le magnésium de réactions d'oxy- dation.	63
Influence des additions de magnésium à d'autres mé- taux.	65
CHAPITRE IV.	
Oxydation du chlorure et de bromure d'aluminium ..	69
Action des mélanges de chlore et d'oxygène sur l'alumi- nium.	70
Action des mélanges de brome et d'oxygène sur l'alu- minium.	71

Action des mélanges de brome et d'oxygène sur le magnésium.	75
Action des mélanges de brome et d'oxygène sur le zinc. .	76
Action des mélanges de brome et d'oxygène sur le cadmium.	77
Action des mélanges de brome et d'oxygène sur le calcium.	77
Action des mélanges de brome et d'oxygène sur quelques alliages.	77
CHAPITRE V.	
De quelques cas de passivité	81
CHAPITRE VI.	
Examen théorique des réactions	84
CONCLUSIONS	89
TABLE DES RENVOIS BIBLIOGRAPHIQUES	90



Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

L'ORIENTATION MUTUELLE DES FACES CRISTALLINES D'ESPÈCES DIFFÉRENTES



Vu et approuvé :

Paris, le 4 Juin 1936

**Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN**

Vu

et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie

de Paris

S. CHARLÉTY

HEMMERLÉ, PETIT & Cie
2, 4 et 4 bis, rue de Damiette
PARIS

